

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08197853 A**(43) Date of publication of application: **06.08.96**

(51) Int. Cl. **B41M 5/36**  
**C09K 9/02**

(21) Application number: **07037001**(22) Date of filing: **24.02.95**

(30) Priority: **01.03.94 JP 06 31046**  
**31.10.94 JP 06266394**  
**22.11.94 JP 06287602**

(71) Applicant: **TOSHIBA CORP**

(72) Inventor: **NAITO KATSUYUKI**  
**SUGIUCHI MASAMI**  
**TAKAYAMA AKIRA**  
**MIYAMOTO HIROHISA**  
**NISHIZAWA HIDEYUKI**  
**FUJIOKA SAWAKO**  
**WATANABE AKIKO**  
**NOMAKI TATSUO**

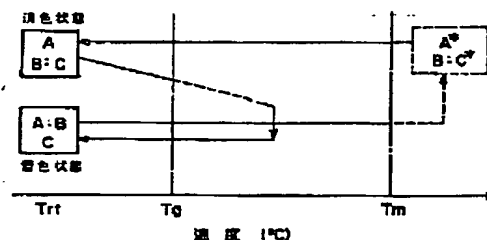
**(54) THERMOSENSIBLE RECORDING MEDIUM AND RECORDING METHOD****(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a rewritable recording medium having a high contrast ratio in its coloring and fading conditions and capable of utilizing the background indication by including a coloration compound and a developer having a higher glass transit temperature than an ordinary temperature, and conducting recording and erasing of information based upon the reversible crystalline and non-crystalline substance.

**CONSTITUTION:** This medium includes a coloration compound and a developing agent having a glass transition temperature of 25°C or higher, and recording and erasing operations of information are conducted on the basis of a reversible transit of a crystalline and a non-crystalline states. In addition, blending a matrix agent for lowering the density of the coloration compound and the developer agent allows the enhanced achievement of contrast. Since a much blending quantity of the developer agent is set, the temperature is effective in order for decreasing an energy quantity to be supplied for dissolving the recording material. At a room temperature  $T_{rt}$ , the phases of the coloration compound A and developer agent B and the phase of the reversing agent C are separated, and in a coloring condition, the system loses its color in a higher

heating condition than the melting point of  $T_m$ , and rapidly cooled and then solidified. On the contrary, the system becomes a coloring condition as it is heated higher than the glass transition temperature  $T_g$ .

COPYRIGHT: (C)1996,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-197853

(43) 公開日 平成8年(1996)8月6日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/36				
C 0 9 K 9/02	C	7416-2H	B 4 1 M 5/ 26	1 0 2

審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願平7-37001

(22) 出願日 平成7年(1995)2月24日

(31) 優先権主張番号 特願平6-31046

(32) 優先日 平6(1994)3月1日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平6-266394

(32) 優先日 平6(1994)10月31日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平6-287602

(32) 優先日 平6(1994)11月22日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 内藤 勝之

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 杉内 政美

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 高山 暁

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

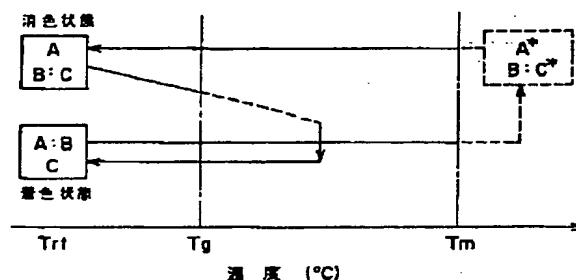
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感熱記録媒体及び記録方法

(57) 【要約】

【目的】 発色・消色状態のコントラスト比が高く、さらには背景表示も利用し得るリライタブル記録媒体を提供する。

【構成】 呈色性化合物と、顕色剤と、2値の熱エネルギーの供給により可逆的に状態の変化を繰り返し得る可逆材とを含有し、互いに大きさの異なる2値の熱エネルギーを供給し、結晶化温度 $T_c$ 以上融点 $T_m$ 未満の温度、及び融点 $T_m$ 以上の温度に加熱して、情報の記録・消去を行なう。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 呈色性化合物と、25℃以上のガラス転移温度を有する顕色剤とを含有し、可逆的な結晶質-非晶質転移に基づいて情報の記録・消去が行なわれることを特徴とする感熱記録媒体。

【請求項 2】 前記顕色剤が、複数の結晶形を形成し得ることを特徴とする請求項 1 記載の感熱記録媒体。

【請求項 3】 呈色性化合物と、顕色剤と、呈色性化合物及び顕色剤の濃度を低下させるマトリックス剤とを含有し、可逆的な結晶質-非晶質転移に基づいて情報の記録・消去が行なわれることを特徴とする感熱記録媒体。

【請求項 4】 前記マトリックス剤が、2 値の熱エネルギーの供給又は 2 種の熱履歴により可逆的に結晶質-非晶質転移を繰り返し得ることを特徴とする請求項 3 記載の感熱記録媒体。

【請求項 5】 前記マトリックス剤及び呈色性化合物又は顕色剤が、2 値のエネルギーの供給又は 2 種の熱履歴により可逆的に結晶質-非晶質転移を繰り返し得ることを特徴とする請求項 3 記載の感熱記録媒体。

【請求項 6】 前記マトリックス剤が、複数の結晶形を形成し得ることを特徴とする請求項 3 記載の感熱記録媒体。

【請求項 7】 前記マトリックス剤が、25℃以上のガラス転移温度を有することを特徴とする請求項 3 記載の感熱記録媒体。

【請求項 8】 呈色性化合物と、顕色剤と、2 値の熱エネルギーの供給又は 2 種の熱履歴による組成系の一部又は全部の可逆的な結晶質-非晶質転移、又は 2 つの相分離状態間もしくは相分離状態-非相分離状態間の変化を発現させる可逆材とを含有することを特徴とする感熱記録媒体。

【請求項 9】 前記可逆材が、2 値の熱エネルギーの供給又は 2 種の熱履歴により可逆的に結晶質-非晶質転移を繰り返し得ることを特徴とする請求項 8 記載の感熱記録媒体。

【請求項 10】 前記可逆材及び呈色性化合物又は顕色剤が、2 値の熱エネルギーの供給又は 2 種の熱履歴により可逆的に結晶質-非晶質転移を繰り返し得ることを特徴とする請求項 8 記載の感熱記録媒体。

【請求項 11】 前記可逆材が複数種からなり、2 値の熱エネルギーの供給又は 2 種の熱履歴により可逆的に 2 つの相分離状態間又は相分離状態-非相分離状態間の変化を繰り返し得ることを特徴とする請求項 8 記載の感熱記録媒体。

【請求項 12】 前記可逆材及び呈色性化合物又は顕色剤が、2 値の熱エネルギーの供給又は 2 種の熱履歴により可逆的に 2 つの相分離状態間又は相分離状態-非相分離状態間の変化を繰り返し得ることを特徴とする請求項 8 記載の感熱記録媒体。

【請求項 13】 呈色性化合物、顕色剤及び可逆材が高

分子化合物に担持され、前記高分子化合物 100g に対する前記呈色性化合物、顕色剤又は可逆材の溶解度が 10g 以下であることを特徴とする請求項 8 記載の感熱記録媒体。

【請求項 14】 呈色性化合物、顕色剤及び可逆材が高分子化合物に担持され、前記高分子化合物の、炭素、水素又はハロゲン元素のみから構成される繰り返し単位が 75wt%を超えることを特徴とする請求項 8 記載の感熱記録媒体。

【請求項 15】 呈色性化合物、顕色剤及び可逆材が高分子化合物に担持され、前記高分子化合物が、極性置換基を有することを特徴とする請求項 8 記載の感熱記録媒体。

【請求項 16】 呈色性化合物と、顕色剤と、2 値の熱エネルギーの供給又は 2 種の熱履歴による組成系の一部又は全部の可逆的な結晶質-非晶質転移、又は 2 つの相分離状態間もしくは相分離状態-非相分離状態間の変化を発現させる可逆材と、その融点近傍で呈色性化合物又は顕色剤と可逆材との相分離速度を変化させる相分離制御剤を含有することを特徴とする感熱記録媒体。

【請求項 17】 前記相分離制御剤が、呈色性化合物、顕色剤及び可逆材の 3 成分系よりも低い融点を有することを特徴とする請求項 16 記載の感熱記録媒体。

【請求項 18】 前記相分離制御剤が、長鎖アルキル基と極性基とを有する低分子化合物であることを特徴とする請求項 16 記載の感熱記録媒体。

【請求項 19】 請求項 1、3 または 8 いずれか記載の記録媒体に、互いに大きさの異なる 2 値の熱エネルギーを供給することで、結晶化温度  $T_c$  以上融点  $T_m$  未満の温度、及び融点  $T_m$  以上の温度に加熱して、情報の記録・消去を行なうことを特徴とする感熱記録媒体への記録方法。

【請求項 20】 請求項 1、3 または 8 いずれか記載の記録媒体を融点  $T_m$  以上の温度に加熱後、互いに冷却速度の異なる 2 種の熱履歴を与え、情報の記録・消去を行なうことを特徴とする感熱記録媒体への記録方法。

【請求項 21】 請求項 16 記載の記録媒体に、互いに大きさの異なる 2 値の熱エネルギーを供給することで、相分離制御剤の結晶化温度  $T_{md}$  以上組成系の融点  $T_m$  未満の温度、及び組成系の融点  $T_m$  以上の温度に加熱して、情報の記録・消去を行なうことを特徴とする感熱記録媒体への記録方法。

【請求項 22】 請求項 16 記載の記録媒体を組成系の融点  $T_m$  以上の温度に加熱後、互いに冷却速度の異なる 2 種の熱履歴を与え、情報の記録・消去を行なうことを特徴とする感熱記録媒体への記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は可逆的な感熱記録媒体及びこの記録媒体に対する記録方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、オフィスオートメーション化が進むにつれて、各種の情報量が著しく増大しており、この情報量の増大に伴い情報を出力する機会も増加している。一般に情報の出力としては、プリンターによる紙へのハードコピー表示やディスプレイ表示がある。しかしながらハードコピー表示は、情報の出力が増加すると記録媒体としての紙を大量に使用することになるので、資源保護の観点から将来問題となる。一方ディスプレイ表示は、表示部に大規模な回路基板が必要であるために、携帯性及びコストの観点から問題がある。従って、これらの問題のない、表示画像を可逆的に記録・消去可能なリライタブル記録媒体が第3の記録媒体として期待されている。

【0003】従来このようなリライタブル記録媒体用の記録材料としては、ロイコ染料等の呈色性化合物と各種酸等の顔色剤を含有し、これらの相互作用に応じて発色・消色が生じる組成物が広く検討されている。例えば特開平4-50290号には、熱エネルギーの供給で化学的に発色・消色を繰り返すことが可能な記録材料として、ロイコ染料と顔色剤としての酸及び消色剤としての長鎖アミンからなる組成物が提案されている。またロイコ染料と長鎖ホスホン酸を混合した組成系において、熱エネルギーによる制御で結晶形を変化させれば可逆的に発色・消色が生じることが、第42回高分子討論会予稿集、1993年、2736頁、特開平4-247985号、特開平4-308790号、特開平4-344287号に報告されている。さらにJapan Hardcopy '93 p. 413~416には、非晶質性の高いロイコ染料と結晶性の高い長鎖4-ヒドロキシアニリド化合物からなる組成系について、熱エネルギーによる制御で組成系全体の結晶質-非晶質転移に基づく可逆的な発色・消色が生じることを利用した記録材料が示されている。

【0004】しかしながら、これらの記録材料は一般に消色状態における無色性が十分ではないため、発色・消色状態のコントラスト比はさほど高いものではなく、特に無色透明を得ることが困難で背景の表示を利用しにくいという傾向があった。また、上述したような長鎖4-ヒドロキシアニリド化合物を顔色剤として配合した組成系では、コントラスト比は比較的良好であるものの、組成系の結晶質-非晶質転移の際の結晶の融解に大きな熱エネルギーを要し、省エネルギー化を図るうえでは不利となる。さらに、結晶質-非晶質転移に伴って着色状態が変化する材料としては、他にMol. Cryst. Liquid Cryst. 1993, 235, p. 147に開示されたNi錯体もあるが、この材料は結晶質で緑色、非晶質で赤色を呈し結晶質、非晶質のいずれにおいても無色または白色でないため、コントラスト比の優れた表示を実現することは困難である。

【0005】このように、従来より呈色性化合物及び顔色剤を含有する組成系をリライタブル表示可能な記録媒体用の記録材料として用いることが試みられているが、発色・消色状態のコントラスト比や省エネルギーの点等で問題があり、いまだ実用化には至っていない。

【0006】また、サーマルプリンターヘッド（略してTPH）で記録・消去可能なリライタブル記録媒体として、有機低分子・高分子樹脂マトリックス系（例えば、特開昭55-154198号、特開昭57-82086号）が知られており、一部のプリペイドカードに使用されつつある。しかし、この有機低分子・高分子樹脂マトリックス系には、TPHを用いて短時間に記録・消去ができる環境温度の範囲が狭く、また繰り返し回数が150~500回程度と比較的少ないという問題点がある。この結果、このリライタブル記録媒体の適用分野は著しく限定され、例えば使用環境温度が広い駅務用ICカードなどへの適用は困難である。さらに、この系は、白濁状態と透明状態が可逆的に変化する系であるため、視認性が不十分であるという問題点も有している。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、発色・消色状態のコントラスト比が高くさらには背景表示も利用し得るリライタブル記録媒体を提供することである。本発明の他の目的は、記録・消去に当って省エネルギーを図ることのできるリライタブル記録媒体を提供することである。本発明の他の目的は、記録・消去の速度が早いリライタブル記録媒体を提供することである。本発明のさらに他の目的は、このような記録媒体への情報の記録・消去方法を提供することである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段と作用】本発明の感熱記録媒体は、呈色性化合物と、ガラス転移温度が25℃以上の顔色剤とを含有し、可逆的な結晶質-非晶質転移に基づいて情報の記録・消去が行なわれるものである。

【0009】本発明の感熱記録媒体は、呈色性化合物と、顔色剤と、マトリックス剤とを含有し、可逆的な結晶質-非晶質転移に基づいて情報の記録・消去が行なわれるものである。

【0010】本発明の感熱記録媒体は、呈色性化合物と、顔色剤と、可逆材とを含有するものである。

【0011】本発明の感熱記録媒体は、呈色性化合物と、顔色剤と、可逆材と、相分離制御剤を含有するものである。

【0012】本発明の感熱記録媒体への記録方法は、互いに大きさの異なる2値の熱エネルギーを供給し、上記の各記録媒体を結晶化温度 $T_c$ 以上融点 $T_m$ 未満の温度及び融点 $T_m$ 以上の温度に加熱して、情報の記録・消去が行なわれるものである。

【0013】本発明の感熱記録媒体への記録方法は、上記の各記録媒体を融点 $T_m$ 以上の温度に加熱した後、互

いに冷却速度の異なる2種の熱履歴を与え、情報の記録・消去が行なわれるものである。

【0014】まず、本発明の記録媒体を構成する基本的な成分の作用及び記録媒体の動作原理について概略的に説明する。

【0015】一般的な意味では、呈色性化合物とは表示画像を形成する色素の前駆体化合物をいい、顕色剤とは呈色性化合物との相互作用（主に電子の授受）により呈色性化合物の着色状態を変化させる化合物をいう。すなわち一般的には、呈色性化合物と顕色剤との組み合わせは、相互作用が増大すると発色状態、相互作用が減少すると消色状態となるような2種の化合物の組み合わせをいう。本発明における呈色性化合物及び顕色剤という用語は、上記のような狭い意味も当然含むが、より広い意味に解釈されるべきであり、相互作用が増大すると消色状態となり、相互作用が減少すると発色状態となる2種の化合物の組み合わせ（狭義には色素と消色剤との組み合わせ）をも含むものとする。ただし以下においては、説明を簡単にするために、狭義での呈色性化合物と顕色剤との組み合わせを中心として議論し、後者の狭義での色素と消色剤との組み合わせに関しては適宜補足的に議論する。

【0016】本発明においてマトリックス剤とは、呈色性化合物及び顕色剤の濃度を希釈する作用を少なくとも有しており、この作用を有していれば低分子化合物でも高分子化合物でもよい。また、本発明で対象としている組成系は結晶学的または熱力学的に異なる2つの状態間での可逆的な変化を起こすが、マトリックス剤はこれらの可逆的な変化に影響を及ぼす性質を有していてもよい。すなわち、本発明におけるマトリックス剤は、呈色性化合物及び顕色剤のみからなる場合には上述したような可逆的な変化を起こし難い組成系に対し、呈色性化合物、顕色剤及びマトリックス剤を配合した組成系で上記の可逆的な変化が容易に起こり得る性質を付与する化合物であっても構わない。なお、本発明においては、後者の作用を有するマトリックス剤を特に可逆材という。さらに可逆材としてのマトリックス剤は、呈色性化合物又は／及び顕色剤と相互作用する性質を有していてもよい。例えばある種の相互作用に起因して、可逆材の呈色性化合物及び顕色剤のうち一方に対する溶解度と他方に対する溶解度とで有意な差が生じ、結果的に発色・消色の原因となる呈色性化合物と顕色剤との相互作用に影響を及ぼすこともあり得る。

【0017】次に、上述した結晶学的または熱力学的に異なる2つの状態間での可逆的な変化について説明する。本発明の対象となる組成系は、結晶質状態と非晶質状態との間での可逆的な変化（結晶質-非晶質転移）を起こすか、または2つの相分離状態もしくは相分離状態と非相分離状態との間での可逆的な変化を起こす。

【0018】上記の結晶質-非晶質転移に関しては、結

晶質状態が平衡状態、非晶質状態が準安定な非平衡状態であるが、本発明の組成系では非晶質状態でも室温で十分長寿命である。結晶質状態と非晶質状態の間には若干のポテンシャル障壁が存在する。一方、相分離状態と非相分離状態に関しては、相分離状態が安定な平衡状態、非相分離状態が相対的には不安定な非平衡状態であるが、本発明の組成系では非相分離状態でも室温で十分長寿命である。非相分離状態と相分離状態の間にはポテンシャル障壁は存在しない。また、後者の可逆的な変化は、結晶質-非晶質間、結晶質-結晶質間、非晶質-非晶質間のいずれの変化でもよい。後者の可逆的な変化のうち、ある相分離状態から他の相分離状態へ、または非相分離状態から相分離状態へと変化する過程は、スピノーダル分解またはマイクロ相分離として知られている現象である。これらのうちいずれの可逆的な変化が生じるかは、組成系を構成する化合物の組み合わせのみによって決定されるわけではなく、例えば化合物の組み合わせが同じでも配合比が異なれば、結晶質-非晶質転移が起こる場合もあるし、相分離状態-非相分離状態間の可逆的な変化が起こる場合もあり得る。

【0019】次に、図1を参照して、本発明の組成系における結晶質-非晶質転移について説明する。本発明の対象となっている組成系は、室温下で準安定で長寿命な非晶質を形成する。非晶質状態の組成系を、結晶化温度 $T_c$ 以上融点 $T_m$ 未満の温度に加熱した後、冷却して結晶化すると、生成した結晶は室温で安定に維持される。結晶質状態の組成系を融点 $T_m$ 以上に加熱した後、融液をガラス転移温度 $T_g$ 以下の室温まで急冷又は放冷すると、組成系は非晶質状態に戻る。したがって、図1に示されるような熱特性を有する組成系に対しては、結晶化温度 $T_c$ 以上融点 $T_m$ 未満及び融点 $T_m$ 以上の温度にまで組成系を加熱することが可能な互いに大きさの異なる2値の熱エネルギーを供給することにより、可逆的に結晶質-非晶質転移を繰り返すことが可能である。また、融点 $T_m$ 以上に加熱した後の冷却速度が異なる2種の熱履歴により、組成系の可逆的な結晶質-非晶質転移を繰り返させてもよい。具体的には、加熱後に融液を室温まで徐冷した際に組成系は結晶質状態、室温まで急冷した際に組成系は非晶質状態となり得る。

【0020】本発明の1つの態様は、呈色性化合物と、ガラス転移温度が $25^{\circ}\text{C}$ 以上の顕色剤とを含有し、可逆的な結晶質-非晶質転移に基づいて情報の記録・消去が行なわれる感熱記録媒体である。この呈色性化合物及び顕色剤の2成分系における結晶質-非晶質転移について説明する。通常、結晶質状態では呈色性化合物と顕色剤とがそれぞれ相分離して両者の相互作用が減少する。一方、非晶質状態では呈色性化合物と顕色剤とが混合して両者の相互作用が増加する。したがって、狭義の呈色性化合物と顕色剤との組み合わせでは、結晶質において消色状態で無色又は光散乱に起因する白色を示し、非晶質

において発色して着色透明となる。

【0021】本発明の他の態様は、呈色性化合物と、顕色剤と、マトリックス剤（可逆材）とを含有し、可逆的な結晶質-非晶質転移に基づいて情報の記録・消去が行なわれる感熱記録媒体である。すなわち、呈色性化合物及び顕色剤の濃度を低下させるマトリックス剤を配合することで、非晶質状態での発色を一段と希釈して、結果として発色・消色状態のコントラスト比を高めるというものである。ここで、特に呈色性化合物、顕色剤及び可逆材の3成分系における結晶質-非晶質転移について説明する。上述したように、可逆材は本発明の対象となる組成系における可逆的な結晶質-非晶質転移に影響を及ぼす。通常、結晶質状態では結晶化した可逆材の粒界に呈色性化合物及び顕色剤が偏析して両者の相互作用が増加する。一方、非晶質状態では可逆材中に呈色性化合物と顕色剤とが均一に混合して存在し、両者の相互作用が減少する。特に、非晶質状態において、可逆材が呈色性化合物及び顕色剤のいずれか一方との相互作用が大きい（例えば呈色性化合物及び顕色剤のいずれか一方の溶解度が相対的に高い）場合には、呈色性化合物と顕色剤との相互作用が著しく減少する。したがって、結晶質において着色状態となり、非晶質において消色状態となる。なお、呈色性化合物及び顕色剤のいずれか一方が可逆材とともに混晶を形成して、呈色性化合物及び顕色剤の他方とほぼ完全に分離され、両者の相互作用が著しく減少する結果、消色状態になることもある。以上のように、呈色性化合物及び顕色剤の2成分系と、呈色性化合物、顕色剤及び可逆材の3成分系とでは、記録・消去のモードが逆になることが多い。

【0022】本発明の記録媒体においては、記録・消去に際して結晶質-非晶質転移を繰り返すのが組成系全体であっても一部であってもよい。さらに組成系中の複数の成分が結晶質を形成する場合、各成分毎に個々に結晶質が形成されてもよいし、複数の成分が一体的に結晶質を形成しても構わない。また本発明においては、相互作用が増大すると消色状態となり、相互作用が減少すると発色状態となる呈色性化合物と顕色剤（狭義での色素と消色剤）を組み合わせる用いてもよい。

【0023】なお組成系が結晶質であるか非晶質であるかは、X線回折あるいは電子線回折や光透過測定等の一般的な方法を必要に応じ適宜併用して分析すればよい。例えばX線回折や電子線回折においては、結晶質であればシャープなピークやスポット等が観測されるが、非晶質だとシャープなピークやスポットは観測されなくなる。一方、光透過測定では系の光散乱を評価することが可能で、多結晶質であれば短波長の光がより強く散乱されることに起因して光透過率は短波長になるほど低下する。したがって、光透過率の波長依存性をみれば吸収による光透過減少と区別することができ、また結晶の粒径も推定できる。さらに、本発明の記録媒体の記録・消去

に際して結晶質-非晶質転移を繰り返すのが組成系全体であるか一部であるかについても、上述したような測定で検出することが可能である。また、X線回折や電子線回折のピークやスポットのパターンは組成系中のそれぞれの成分に固有のものであるから、得られたパターンを解析することにより組成系中で結晶質-非晶質転移を繰り返す成分を特定することもできる。

【0024】次に、相分離状態-非相分離状態間の可逆的な変化について説明する。まず、呈色性化合物、顕色剤、可逆材からなる3成分系における典型的な発消色メカニズムの一例を図2に示す。この図では、呈色性化合物をA、顕色剤をB、可逆材をCと表している。またこの図は、可逆材Cと顕色剤Bとの相互作用が大きい（具体的には溶解時において顕色剤Bの可逆材Cに対する溶解度が高い）場合を示している。また、「:」は相互作用を示し、「\*」は流動状態であることを示している。

【0025】室温（ $T_{rt}$ ）においては、呈色性化合物A及び顕色剤Bの相と可逆材Cの相が相分離した発色状態が、溶解度から見て平衡状態に近い。この状態から融点（ $T_m$ ）以上に加熱すると、顕色剤Bは呈色性化合物Aとの相互作用を失う一方で流動状態の可逆材Cと相互作用した状態となり、結果として系は色を失う。次いで、この溶解状態から、急冷することによって系を強制的に固定すると、顕色剤Bと相互作用していた可逆材Cは、平衡溶解度を越えた量の顕色剤Bを取り込んで非晶質化し、系は室温で無色化する。この非平衡状態の非晶質は、ガラス転移温度（ $T_g$ ）以下の温度では極めて長寿命であり、室温が $T_g$ 以下であるならば容易に平衡状態に移ることはない。

【0026】次いで、非平衡状態の非晶質を加熱してガラス転移温度を越えると、系における顕色剤Bの拡散速度が急激に高まるため、本来の平衡状態へ戻る方向に顕色剤Bと可逆材Cとの相分離運動が加速される。相分離による発色が所定の時間内で十分に達成できる温度（ $T_c'$ ）では、顕色剤Bと相分離した可逆材Cは急速に結晶化するため、発色温度の下限値は結晶化温度（ $T_c$ ）と考えても良い。結晶化温度以上（融点以下）で所定時間を経過した組成系は、より平衡状態に近いより安定な相分離状態となり、系は発色状態となる。従って、結晶化温度 $T_c$ 以上融点 $T_m$ 未満及び融点 $T_m$ 以上の温度にまで可逆材を加熱することが可能な、互いに大きさの異なる2値の熱エネルギーを適宜供給すれば、平衡-非平衡の相変化を可逆的に繰り返すことができるため、それに従って発色・消色状態を繰り返すことができる。なお、厳密には、発色状態は顕色材の平衡溶解度や状態に依存するため、系の発色濃度は加熱温度と加熱時間の影響を受けることを考慮する必要がある。

【0027】しかし、一般的には発色（記録）速度と発色・消色状態の安定性とは相反する性質であり、呈色性化合物、顕色剤及び可逆材の3成分系で上記の2つの特

性を同時に向上させることは困難であることが多い。そこで、この問題を改善するために、本発明においてはさらに別の態様として呈色性化合物、顕色剤及び可逆材に相分離制御剤を配合した4成分系の記録媒体を開発した。

【0028】本発明において用いられる相分離制御剤とは、上記の非相分離状態から相分離状態への変化の過程で、その融点近傍において相分離を促進する作用を有する化合物をいう。この相分離制御剤の融点は、呈色性化合物、顕色剤及び可逆材の3成分系の融点よりも低い。図3に、呈色性化合物、顕色剤、可逆材及び相分離制御剤の4成分系の典型的な発消色メカニズムの一例を示す。この図では相分離制御剤をDと表す。

【0029】室温 ( $T_{rt}$ ) においては、呈色性化合物A及び顕色剤Bの相と可逆材Cの相と相分離制御剤Dの相が相分離した発色状態が、溶解度から見て平衡状態に近い。この状態から、組成系の融点 ( $T_m$ ) 以上に加熱すると、顕色剤Bは呈色性化合物Aとの相互作用を失う一方で、流動状態の可逆材Cと相互作用した状態となり、結果として系は色を失う。次いで、4成分系を熔融状態から冷却すると、可逆材Cと相分離制御剤Dの相溶体が融点以下においても流動性を保つ過冷却液体となり、顕色剤Bと流動状態の可逆材Cとは相互作用したままガラス転移温度  $T_g$  以下の低温で凝固し、可逆材Cは平衡溶解度を越えた量の顕色剤Bを取り込んで非晶質化して無色の非平衡状態になる。従って、4成分系では急冷でも徐冷でも無色の非平衡状態を得ることができる。4成分系の非平衡状態の非晶質も、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) 以下の温度では極めて長寿命であり、室温が  $T_g$  以下であるならば容易に平衡状態に移ることはない。

【0030】次いで、4成分系の非平衡状態の非晶質を加熱してガラス転移温度を越えると、顕色剤Bの拡散速度が急激に高まるため、本来の平衡状態へ戻る方向に顕色剤Bと可逆材Cとの相分離運動が加速される。更に、相分離制御剤Dの融点 ( $T_{md}$ ) を越えると、液化した相分離制御剤Dが顕色剤Bと一部の可逆材Cを溶解し、顕色剤Bの拡散速度が飛躍的に高まり顕色剤Bと可逆材Cとの相分離は飛躍的に加速される。この状態から再び系の温度を相分離制御剤Dの凝固点 ( $T_{sd}$ ) 以下に下げると、顕色剤Bの相分離制御剤Dに対する溶解度は急激に低下し、瞬時に顕色剤Bと相分離制御剤Dは相分離する。相分離した顕色剤Bは呈色性化合物Aと相互作用して、系はより平衡状態に近いより安定な発色状態となる。このような相分離制御剤Dを含有する組成系の発色速度は、ガラス転移温度の前後で2~4桁、融点の前後で更に3~4桁変化する。従って、4成分系では系の融点 ( $T_m$ ) と相分離制御剤の融点 ( $T_{md}$ ) まで加熱することが可能な、互いに大きさの異なる2値の熱エネルギーを適宜供給すれば、急冷・徐冷の熱履歴による影響を著しく低減しながら極めて高速に平衡-非平衡の相変化

を可逆的に繰り返すことができ、発色・消色状態を繰り返せる。

【0031】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0032】まず、本発明における、呈色性化合物及びガラス転移温度が25℃以上の顕色剤の2成分系からなる記録媒体について説明する。

【0033】本発明において用いられる呈色性化合物としては、ロイコオーラミン類、ジアリールフタリド類、ポリアリールカルビノール類、アシルオーラミン類、アリールオーラミン類、ローダミンBラクタム類、インドリン類、スピロピラン類、フルオラン類、シアニン色素類、クリスタルバイオレット等の電子供与性有機物や、フェノールフタレイン類等の電子受容性有機物が挙げられる。

【0034】より具体的には、電子供与性有機物として、クリスタルバイオレットラクトン、マラカイトグリーンラクトン、クリスタルバイオレットカルビノール、マラカイトグリーンカルビノール、N-(2,3-ジクロロフェニル)ロイコオーラミン、N-ベンゾイルオーラミン、ローダミンBラクタム、N-アセチルオーラミン、N-フェニルオーラミン、2-(フェニルイミノエタンジリデン)-3,3-ジメチルインドリン、N-3,3-トリメチルインドリノベンゾスピロピラン、8'-メトキシ-N-3,3-トリメチルインドリノベンゾスピロピラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-ベンジルオキシフルオラン、1,2-ベンツ-6-ジエチルアミノフルオラン、3,6-ジ-*p*-トルイジノ-4,5-ジメチルフルオラン-フェニルヒドラジド- $\gamma$ -ラクタム、3-アミノ-5-メチルフルオラン等が例示される。また、電子受容性有機物として、フェノールフタレイン、テトラブロモフェノールフタレイン、フェノールフタレインエチルエステル、テトラブロモフェノールフタレインエチルエステル等が例示される。これらは1種または2種以上を混合して用いることができ、本発明では呈色性化合物を適宜選択すれば多様な色の発色状態が得られることから、カラー対応が可能である。なお上述したような化合物のうち、シアニン色素類やクリスタルバイオレットについては、顕色剤との相互作用が増大すると消色状態となり、相互作用が減少すると発色状態となる場合がある。

【0035】本発明における顕色剤としては、呈色性化合物が電子供与性有機物である場合、フェノール類、フェノール金属塩類、カルボン酸金属塩類、スルホン酸、スルホン酸塩、リン酸類、リン酸金属塩類、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステル金属塩類、亜リン酸類、亜リン酸金属塩類等の酸性化合物、一方呈色性化合物が電子受容性有機物である場合、アミン類等の塩基性化合物が挙げられる。これらは、1種または2種以上混合し



て用いることができる。

【0036】本発明において、呈色性化合物と25℃以上のガラス転移温度を有する顔色剤とを含有する記録媒体に関して、顔色剤のガラス転移温度を25℃以上と規定したのは、以下に示すように、記録・消去に当って供給することが必要な熱エネルギー量が低減され、省エネルギーを図ることが可能となるためである。

【0037】一般に、室温以上で明確なガラス転移温度 $T_g$ を有し、非晶質を形成しやすい成分は、そのガラス転移温度 $T_g$ と融点 $T_m$ の間に $T_g = a \cdot T_m$  ( $a$ は0.65~0.8) ( $T_g$ 、 $T_m$ は共に絶対温度)という経験則が成立し、ガラス転移温度 $T_g$ が高くなると融点 $T_m$ も上昇する。この場合、顔色剤のガラス転移温度 $T_g$ が25℃以上であれば融点 $T_m$ は100~200℃程度となることが予想される。本発明では記録材料を融点 $T_m$ 以上の温度に加熱して記録または消去を行なうため、融点 $T_m$ が高いと記録材料が融解されるまでに供給される熱エネルギーも増大することが予想される。しかし

$$\ln(MCV) = k_0 - h_c \cdot M_w / (T_m \Delta H) \quad (1)$$

25℃以上の明確なガラス転移温度 $T_g$ を有する非晶質を形成しやすい顔色剤では、最大結晶成長速度 $MCV$ はさほど大きくない。上式(1)によれば、最大結晶成長速度 $MCV$ がさほど大きくないことは $T_m \Delta H$ が小さいことと等価である。一方、ガラス転移温度 $T_g$ が25℃以上と高い成分では、上述したように融点 $T_m$ も100~200℃程度と比較的高温である。このように $T_m \Delta H$ が小さく $T_m$ が大きいということは、結晶の融解エンタルピー変化 $\Delta H$ がかなり小さいことに相当する。換言すれば、明確なガラス転移温度 $T_g$ を有する非晶質を形成しやすい成分は、ガラス転移温度 $T_g$ が高いほど結晶の融解エンタルピー変化 $\Delta H$ は小さく、結晶の融解に当って必要な熱エネルギー量は少量となることが判る。逆に、ガラス転移を示さず低温においても結晶化が生じるような結晶性の高い成分の場合、最大結晶成長速度 $MCV$ が大きく、結晶の融解エンタルピー変化 $\Delta H$ も大きい。

【0040】一方、上述したような非晶質を形成し得る成分においては、ガラス転移温度 $T_g$ が高いとその融点 $T_m$ も高くなる傾向があることから、ガラス転移温度 $T_g$ が高いほどその融解に当って高温まで温度を上昇させる必要が生じる。然るに、明確なガラス転移温度 $T_g$ を有する非晶質を形成しやすい成分は一般に比熱が小さく、融点 $T_m$ に温度を上昇させる際に供給される熱エネルギー量は融点 $T_m$ と室温(25℃)との温度差と比熱の積に比例するから、顔色剤のガラス転移温度 $T_g$ が高くても、記録・消去に当って記録材料が融点 $T_m$ に達するまでに供給される熱エネルギー量はさほど増大することではなく、ほとんど問題とはならない。従って25℃以上のガラス転移温度 $T_g$ を有する顔色剤を用いた記録媒体では、その結晶の融解エンタルピー変化 $\Delta H$ が小さくなることの寄与が大きく、結果的に記録材料を融解するまで

ながら本発明者らが上述したような組成系に対し、顔色剤のガラス転移温度 $T_g$ と記録・消去に当って必要となる熱エネルギー量との関係について研究を進めた結果、ガラス転移温度 $T_g$ が25℃以上と高い顔色剤を用いると、従来のようにガラス転移温度 $T_g$ が室温以下で結晶性が高い顔色剤を配合した場合よりもむしろ、記録材料を融解するまでに供給すべき熱エネルギー量が低減されるという驚くべき知見を得た。

【0038】すなわち本発明者らは、上述したような非晶質を形成しやすい成分の非晶質性の程度を示すパラメータとして最大結晶成長速度 $MCV$ に着目し、この最大結晶成長速度 $MCV$ と重量当りの結晶の融解エンタルピー変化 $\Delta H$ 、融点 $T_m$ 及び分子量 $M_w$ の間には、次式

(1)の関係が成り立つことを見出した(特願平5-40226号)。なお式中、 $k_0$ は定数、 $h_c$ は物質群定数である。

【0039】

に供給すべき熱エネルギー量が低減されて省エネルギーを図ることができる。

【0041】なお、上記のように顔色剤についてのみガラス転移温度 $T_g$ が25℃以上であると規定した理由は、一般的に呈色性化合物及び顔色剤を含有する組成系では顔色剤の配合量が多く設定されるため、呈色性化合物よりも顔色剤が上述したような条件を満足することが、記録材料を融解するまでに供給すべき熱エネルギー量の低減のうえで有効となるからである。さらに、本発明の記録媒体において、熱安定性の観点からは、組成系全体のガラス転移温度が高いことが好ましく、組成系全体のガラス転移温度を上昇させるためには、より好ましい顔色剤のガラス転移温度 $T_g$ は50℃以上である。ただしガラス転移温度 $T_g$ が余りにも高いと、結晶化温度 $T_c$ 以上融点 $T_m$ 未満の温度での加熱による系の結晶化に当り大きな熱エネルギーが必要となり、かつ系を非晶質に戻す際の温度も非常に高く実用的でなくなるため、ガラス転移温度 $T_g$ は150℃以下であることが好ましい。

【0042】呈色性化合物と顔色剤との2成分系において好ましい配合比は、呈色性化合物1重量部に対し顔色剤が0.1~100重量部、さらには1~10重量部である。この理由は、顔色剤が0.1重量部未満だと、記録または消去時に呈色性化合物と顔色剤との相互作用を十分に増大させることが困難である一方、逆に顔色剤が100重量部を越えると、発色状態での発色濃度が低下する傾向があるためである。

【0043】次に、本発明における、呈色性化合物、顔色剤及び可逆材の3成分系からなる記録媒体について説明する。

【0044】本発明において用いられる可逆材は、無色

性の良好な非晶質を容易に形成し得ることが望まれ、特に非晶質で無色透明であるほど得られる記録媒体ではコントラスト比の極めて優れた表示が実現される。また、適当な可逆材を選択すれば、無色透明な非晶質、着色不透明な結晶質を適宜形成することも可能であり、ひいては背景表示の利用が容易である。このような望ましい可逆材における光透過率の温度依存性の一例を図4に示す。図4に示すように、可逆材は非晶質状態では透過率が高く、結晶質状態では透過率が低い。いま、非晶質状態から結晶化温度 $T_c$ 以上融点 $T_m$ 未満の温度に加熱して結晶化すれば、ガラス転移温度 $T_g$ 以下の室温でも結晶質が保持される。このとき光透過率は破線Iのように変化する。また結晶質状態から融点 $T_m$ 以上に加熱し、融解液をガラス転移温度 $T_g$ 以下の室温まで急冷または放冷すれば、非晶質に戻る。このとき光透過率は実線I-I'のように変化する。なお、可逆材と呈色性化合物との組み合わせ、または可逆材と顔色剤との組み合わせで図4のような特性を示す場合もある。

【0045】このような可逆材としては、上式(1)からも明らかな通り、分子量が大きい一方で重量当りの結晶の融解エンタルピー変化 $\Delta H$ の小さな成分が、最大結晶成長速度 $MCV$ が小さいことから好ましい。なおここで、可逆材の結晶の融解エンタルピー変化 $\Delta H$ が小さいと、上述したようにその結晶の融解に要する熱エネルギー量が少量となるので、省エネルギーの点でも好ましい。このような観点から、具体的にはステロイド骨格等球状に近く嵩高い分子骨格を有する化合物が可逆材として好ましく用いられ得る。より具体的には、例えばコレステロール、ステグマステロール、プレグネロン、メチルアンドロステジオール、エストラジオールベンゾエート、エピアンドロステン、ステノロン、 $\beta$ -シトステロール、プレグネノロンアセテート、 $\beta$ -コレストロールなどが挙げられる。またこれらは、上述したような呈色性化合物及び顔色剤の2成分系からなる記録媒体における顔色剤としても用いられ得る。

【0046】一方、分子量が100未満の低分子化合物や分子量が100以上であっても直鎖状長鎖アルキル誘導体や平面状芳香族化合物は、結晶の融解エンタルピー変化 $\Delta H$ が大きく非晶質が形成され難い。ただし、分子間で複数の水素結合を形成し得る多価水素結合性の化合物は、分子量が小さいかあるいは結晶の融解エンタルピー変化 $\Delta H$ がある程度大きくても、上式(1)中の $h_c$ が増大することになるため非晶質が形成されやすい。具体的には、分子間で水素結合を形成し得る水酸基、1級及び2級アミノ基、1級及び2級アミド結合、ウレタン結合基、尿素結合、ヒドラゾン結合、ヒドラジン基、カルボキシル基等の水素結合性基を分子内に複数個有する化合物が例示されるが、分子内に複数個の水素結合性基を有していても、分子内で水素結合を形成する化合物はこれには該当しない。

【0047】可逆材はそれ自体が図4に示すような2値の熱エネルギーの供給あるいは2種の熱履歴により可逆的に結晶質-非晶質転移を繰り返し得る成分であることが好ましい。このためには、可逆材の分子構造の最適化が重要であるが、2種以上の可逆材の併用や、可逆材と組み合わせて用いられる呈色性化合物及び顔色剤の選択によって、組成系としての最大結晶成長速度 $MCV$ と最大結晶成長温度 $T_{c,max}$ を適宜調整することも有効である。また、複数種の可逆材を併用し、2値の熱エネルギーの供給又は2種の熱履歴により可逆的に2つの相分離状態間又は相分離状態-非相分離状態間の変化を繰り返し得るようにしてもよい。

【0048】さらに、可逆材としては顔色剤との間に相互作用を生じる成分が好ましい。この理由は、可逆材中に呈色性化合物及び顔色剤が均一に存在する消色状態の非晶質において、可逆材と顔色剤との間に相互作用が生じると、消色状態での呈色性化合物と顔色剤との相互作用を一段と減少させることができ、結果的にコントラスト比の極めて優れた表示を実現することが可能となるからである。ここで、上述したように顔色剤との間に相互作用を生じる成分としては、顔色剤との間に水素結合等イオンの力が働き得るものであればよく、具体的には、アルコール類、チオール類、カルボン酸類、カルボン酸エステル類、リン酸エステル類、スルホン酸エステル類、エーテル類、スルフィド類、ジスルフィド類、スルホキシド類、スルホン類、炭酸エステル類等が挙げられる。これらは1種または2種以上を混合して用いることが可能である。

【0049】本発明における、呈色性化合物、顔色剤及び可逆材の3成分系からなる記録媒体において好ましい配合比は以下の通りである。呈色性化合物と顔色剤との配合比は呈色性化合物1重量部に対し顔色剤を0.1~10重量部、さらには1~2重量部とすることが好ましい。この理由は、顔色剤が0.1重量部未満だと、記録または消去時に呈色性化合物と顔色剤との相互作用を十分に増大させることが困難であり、逆に顔色剤が10重量部を越えると、記録または消去時に呈色性化合物と顔色剤との相互作用を十分に減少させることが困難で、いずれの場合もコントラスト比の優れた表示が実現できないおそれがあるからである。また、可逆材の配合比は呈色性化合物1重量部に対し1~200重量部、さらには10~100重量部に設定されることが好ましい。何となれば、可逆材が1重量部未満では可逆材を配合したことで発現される組成系の結晶-非晶質転移、または2つの相分離状態間もしくは相分離状態-非相分離状態間の変化を利用できず、可逆材が200重量部を越えると発色状態での発色濃度が低下する傾向があるためである。

【0050】さらに、本発明における呈色性化合物、顔色剤、可逆材及び相分離制御剤の4成分系からなる記録媒体について説明する。

【0051】本発明において用いられる相分離制御剤としては、炭素数が8以上の長直鎖部と例えばOH、CO、COOH等の極性基を有する結晶性の強い低分子有機材料が好適である。具体的には、長直鎖アルキル基を有する直鎖高級アルコール、直鎖高級多価アルコール、直鎖高級脂肪酸、直鎖高級多価脂肪酸、それらのエステルとエーテル結合体、直鎖高級脂肪酸アミド、直鎖高級多価脂肪酸アミドなどが挙げられる。

【0052】より具体的には、ステアリルアルコール、1-エイコサノール、1-ドコサノール、1-テトラコサノール、1-ヘキサコサノール、1-オクタコサノールなどを代表とする直鎖高級1価アルコール、1, 8-オクタジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 12-オクタデカンジオール、1, 2-ドデカンジオール、1, 2-テトラデカンジオール、1, 2-ヘキサデカンジオールなどを代表とする直鎖高級多価アルコール、パルミチン酸、ステアリン酸、1-オクタデカン酸、ベヘン酸、1-ドコサン酸、1-テトラコサン酸、1-ヘキサコサン酸、1-オクタコサン酸などを代表とする直鎖高級脂肪酸、セバシン酸、ドデカン2酸、1, 12-ドデカンジカルボキシル酸などを代表とする直鎖高級多価脂肪酸、14-ヘプタコサノン、ステアロンなどを代表とする直鎖高級ケトン、ラウリン酸エタノールアミド、ラウリン酸nプロパノールアミド、ラウリン酸イソプロパノールアミド、ラウリン酸ブタノールアミド、ラウリン酸ヘキサノールアミド、ラウリン酸オクタノールアミド、パルミチン酸エタノールアミド、パルミチン酸nプロパノールアミド、パルミチン酸イソプロパノールアミド、パルミチン酸ブタノールアミド、パルミチン酸ヘキサノールアミド、パルミチン酸オクタノールアミド、ステアリン酸エタノールアミド、ステアリン酸nプロパノールアミド、ステアリン酸イソプロパノールアミド、ステアリン酸ブタノールアミド、ステアリン酸ヘキサノールアミド、ステアリン酸オクタノールアミド、ベヘン酸エタノールアミド、ベヘン酸nプロパノールアミド、ベヘン酸イソプロパノールアミド、ベヘン酸ブタノールアミド、ベヘン酸ヘキサノールアミド、ベヘン酸オクタノールアミドなどを代表とする直鎖高級脂肪酸アルコールアミド、エチレングリコールラウリン酸ジエステル、プロピレングリコールラウリン酸ジエステル、ブチレングリコールラウリン酸ジエステル、カテコールラウリン酸ジエステル、シクロヘキサンジオールラウリン酸ジエステル、エチレングリコールパルミチン酸ジエステル、プロピレングリコールパルミチン酸ジエステル、ブチレングリコールパルミチン酸ジエステル、カテコールパルミチン酸ジエステル、シクロヘキサンジオールパルミチン酸ジエステル、エチレングリコールステアリン酸ジエステル、プロピレングリコールステアリン酸ジエステル、ブチレングリコールステアリン酸ジエステル、カテコールステアリン酸ジエ

ステル、シクロヘキサンジオールステアリン酸ジエステル、エチレングリコールベヘン酸ジエステル、プロピレングリコールベヘン酸ジエステル、ブチレングリコールベヘン酸ジエステル、カテコールベヘン酸ジエステル、シクロヘキサンジオールベヘン酸ジエステルなどを代表とする直鎖高級脂肪酸ジオールジエステルなどが挙げられる。これらは単独または2種以上混合して用いることができる。混合物の一例として、エステル系ワックス、アルコール系ワックス、ウレタン系ワックスに、相分離制御剤として使用できる材料がある。

【0053】呈色性化合物、顕色剤、可逆材及び相分離制御剤の4成分系において好ましい配合比に関しては、顕色剤の呈色性化合物に対する配合比及び可逆材の呈色性化合物に対する配合比は上述した3成分系と同様である。また、相分離制御剤の配合比は呈色性化合物1重量部に対し0.1~100重量部、さらには1~50重量部とすることが好ましい。何となれば、相分離制御剤が0.1重量部未満では発色速度に大きな改善が見られず、100重量部を越えると組成系のガラス転移温度が低くなりすぎて使用温度下での保存安定性に問題が発生するからである。

【0054】さらに本発明の記録媒体においては、呈色性化合物、顕色剤、可逆材及び相分離制御剤以外の成分として、長鎖化合物等を必要に応じ適宜配合してもよい。また、例えば呈色性化合物を適宜選択したうえで呈色性化合物以外に着色染料等を配合することで、あらゆる所望の着色状態を得ることが可能となる。

【0055】本発明では、上述したような各成分を含有する組成系の可逆的な結晶質-非晶質転移などに基づき情報の記録・消去が行なわれるため、この組成系の非晶質が不安定であると室温放置やわずかな加熱で全体に結晶化が進み記録された情報が消去されてしまう。ここで非晶質の結晶化が進む結晶化温度 $T_c$ は、加熱速度によっても変化するが一般にはガラス転移温度 $T_g$ と融点 $T_m$ の間の温度範囲に存在する。従って、本発明で組成系の全体または一部が非晶質を形成したときのガラス転移温度 $T_g$ は、25℃以上さらには50℃以上であることが好ましい。ただし、これを逆に利用して例えば組成系のガラス転移温度 $T_g$ を室温に近く調整すれば、記録された情報が所望の期間だけ保存された後は自然消去される記録媒体を実現することも可能となる。さらに、特殊な用途の記録材料に用いることを前提として、組成系のガラス転移温度 $T_g$ が室温より低く設定される場合もある。例えば組成系のガラス転移温度 $T_g$ を室温より低く調整したうえで、冷蔵が必要な物質を収納する冷蔵庫における故障や運搬時等に発生した一時的な温度の上昇を、組成系の結晶化に伴う着色状態の変化として記録させることも可能である。一方本発明においては、組成系のガラス転移温度 $T_g$ が余りにも高いと、結晶化温度 $T_c$ 以上融点 $T_m$ 未満の温度での加熱による結晶化に当り

大きな熱エネルギーが必要となるため、組成系のガラス転移温度  $T_g$  は  $150^\circ\text{C}$  以下であることが好ましい。

【0056】また、混合物のガラス転移温度  $T_g$  は一般に配合された各成分のガラス転移温度  $T_g$  の重量平均的な値を示すことが知られており、本発明において組成系のガラス転移温度  $T_g$  を所望の値に設定するには、組成系中の各成分のそれぞれのガラス転移温度  $T_g$  を制御することが有効である。従って、本発明の記録媒体では組成系中に配合される呈色性化合物、顔色剤及び可逆材として、それぞれ個々にガラス転移温度  $T_g$  が  $25^\circ\text{C}$  以上さらには  $50^\circ\text{C}$  以上の非晶質を形成し得る成分が用いられることが好ましい。この点を考慮しても、可逆材としては、上述したような分子量が大きくかつ重量当りの融解エンタルピー  $\Delta H$  の小さい、例えば球状に近く嵩高い分子骨格を有する化合物や、分子間で複数の水素結合を形成し得る多価水素結合性の化合物がやはり好適である。なお、本発明の記録媒体における組成系や各成分のガラス転移温度  $T_g$  は、例えば示差走査型熱量分析装置 (DSC) を使用すれば、非晶質を形成する組成系の全体あるいは一部についての測定や、組成系中の各成分について各成分毎の個々の測定が可能となる。

【0057】一方、明確なガラス転移温度  $T_g$  を有する非晶質を形成しやすい成分では、上述した通りガラス転移温度  $T_g$  と融点  $T_m$  の間に  $T_g = a \cdot T_m$  が成立することから、本発明において組成系や組成系中の成分のガラス転移温度  $T_g$  を高く設定すると、結果的に組成系の融点  $T_m$  も高くなる。従って、省エネルギーや非晶質の熱安定性の向上を図ることができる反面、結晶質を融解した後ガラス転移温度  $T_g$  以下まで急冷または放冷して非晶質に戻す際に非常に高温まで加熱する必要が生じ、耐熱性の優れた基板が求められる等の実用性の低下を招く傾向がある。これに対し本発明では、複数の結晶形を形成する組成系を記録材料として用いることで、実用性の低下を回避することが可能である。ここで、組成系が複数の結晶形を形成する場合に、組成系の熱特性を例えば示差走査型熱量分析装置を使用して測定した結果を図5に示す。

【0058】図示される通り複数の結晶形を形成する組成系は、熱特性図上で2つ以上の結晶化温度  $T_c$  ( $T_{c,1}$ 、 $T_{c,2}$ ) と融点  $T_m$  ( $T_{m,1}$ 、 $T_{m,2}$ ) を有しており、しかも上記  $T_g = a \cdot T_m$  の関係式は図中の高温側の  $T_m$  ( $T_{m,2}$ ) について成立する。すなわち、このような組成系は、 $T_g = a \cdot T_m$  の関係を満足する通常の融点  $T_m$  ( $T_{m,2}$ ) より低温側にも融点  $T_m$  ( $T_{m,1}$ ) を有するので、加熱時の温度を高温結晶の融点  $T_m$  ( $T_{m,2}$ ) 以上に上昇させなくても、低温結晶の融点  $T_m$  ( $T_{m,1}$ ) 以上で結晶質が融解する。従って、系のガラス転移温度  $T_g$  を高く設定したうえでこれを本発明の記録媒体の記録材料に適用すれば、省エネルギーや非晶質の熱安定性の向上を図りつつ、結晶質を融解して非晶質

に戻す際の加熱温度を低温化することが可能となる。なお本発明において、具体的に複数の結晶形を形成する組成系を調製するには、例えば組成系中配合量の多いマトリックス剤や顔色剤について、複数の結晶形を形成し得る成分を用いればよい。

【0059】本発明の記録媒体は、例えば上述したような各成分からなる組成物を無溶媒で融解して混合した後、急冷または放冷して非晶質化することにより得られる。このとき、融解液を鋳型内で成形すれば所望の形状で得ることが可能であり、融解液を薄く引き延ばせば薄膜化することもできる。また、組成物を適当な溶媒に溶解させキャストしても薄膜化は可能であり、このように薄膜化する場合薄膜の膜厚は  $0.5\mu\text{m}$  以上  $50\mu\text{m}$  以下であることが好ましい。何となれば、薄膜の膜厚が薄すぎると、得られる記録媒体において発色状態での発色濃度が不十分となるおそれがあり、逆に薄膜の膜厚が厚すぎると、記録・消去時に大きな熱エネルギーが必要となって高速での記録・消去を行なうことが困難となってしまう。

【0060】本発明においては、記録媒体の強度向上の観点から上述したような組成物を適当な媒質中に担持させてもよい。具体的には、組成物のマイクロカプセル化、バインダーポリマーへの分散化、無機ガラスへの分散化、多孔質媒体への分散化、層状物質へのインターカレーション化等が挙げられる。

【0061】これらのうち、上述したような組成物をバインダーポリマーに分散させる場合は、バインダーポリマーが相分離あるいは再結晶の繰り返しによる欠陥発生を抑制すると同時に、呈色性化合物及び顔色剤の濃度を低下させて消色状態での発色を一段と希釈する、本発明におけるマトリックス剤としても機能する。ここで、上述したような組成物をバインダーポリマーに保持させるには、高分子化合物に低分子成分を浸透させる方法、高分子化合物に低分子成分を分散して塗布する方法がある。前者の浸透による製造方法としては、呈色性化合物、顔色材および可逆材から成る組成物を無溶剤で融解させ、シート状の高分子化合物に含浸させる方法、呈色性化合物、顔色材および必要に応じ可逆材を溶剤に溶解させた溶液を、少なくとも一部に呈色性化合物および顔色材さらには可逆材から成る組成物を保持できる空間を有するシート状の高分子化合物に浸透させる方法などが例として挙げられる。さらに、高分子化合物の材料としては前述の2成分または3成分からなる組成物あるいはこの組成物を含む溶液に対してぬれる表面特性を有するものであることが、膜厚を均一にすることから望ましい。一方後者の塗布による製造方法にも、いくつかの選択肢がある。具体的には、高分子化合物、呈色性化合物、顔色材および必要に応じ可逆材を含有した溶液から各種分散法により分散成分を高分子化合物中に分散させる方法あるいは高分子化合物、呈色性化合物および顔色

材さらには可逆材からなる組成物を無溶剤で加熱し、各種分散法により分散成分を高分子化合物中に分散させる方法などが例として挙げられる。

【0062】分散法としては、ミキサー法、サンドミル法、ボールミル法、インペラーミル法、コロイドミル法、3本ロールミル法、ニーダー法、2本ロール法、パンバリーミキサー法、ホモゲナイザー法、ナノマイザー法などが例として挙げられ、分散溶液の粘度、記録媒体の用途、形態等に応じて適宜選択することができる。

【0063】塗布法としては、スピン塗布法、引上げ塗布法、エアドクター塗布法、ブレード塗布法、ロッド塗布法、ナイフ塗布法、スクイズ塗布法、含浸塗布法、リバースロール塗布法、トランスファーロール塗布法、グラビア塗布法、キスロール塗布法、キャスト塗布法、スプレー塗布法、カーテン塗布法、カレンダー塗布法、押し出し塗布法、静電塗布法、スクリーン印刷法などが例として挙げられ、記録媒体の用途、形態等に応じて適宜選択することができる。

【0064】上述したような高分子化合物は、ポリエチレン類、塩素化ポリエチレン類、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸・無水マレイン酸共重合体などのエチレン共重合体類、ポリブタジエン類、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル類、ポリプロピレン類、ポリイソブチレン類、ポリ塩化ビニル類、ポリ塩化ビニリデン類、ポリ酢酸ビニル類、ポリビニルアルコール類、ポリビニルアセタール類、ポリビニルブチラール類、四フッ化エチレン樹脂、三フッ化塩化エチレン樹脂、フッ化エチレン・プロピレン樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、フッ化ビニル樹脂、四フッ化エチレン・パーフルオロアルコキシエチレン共重合体、四フッ化エチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体、四フッ化エチレン・エチレン共重合体などの四フッ化エチレン共重合体、含フッ素ポリベンゾオキサゾールなどのフッ素樹脂類、アクリル樹脂類、メタクリル樹脂類、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体などのアクリロニトリル共重合体類、ポリスチレン、ハロゲン化ポリスチレン、スチレン・メタクリル酸共重合体、スチレン・アクリロニトリル共重合体などのスチレン共重合体類、アセタール樹脂類、ナイロン66などのポリアミド類、ポリカーボネート類、ポリエステルカーボネート類、セルロース系樹脂類、フェノール樹脂類、ユリア樹脂類、エポキシ樹脂類、不飽和ポリエステル樹脂類、アルキド樹脂類、メラミン樹脂類、ポリウレタン類、ジアリールフタレート樹脂類、ポリフェニレンオキサイド類、ポリフェニレンスルフィド類、ポリスルホン類、ポリフェニルサルフォン、シリコーン樹脂類、ポリイミド類、ビスマレイミドトリアジン樹脂類、ポリイミドアミド類、ポリエーテル

スルホン類、ポリメチルペンテン類、ポリエーテルエーテルケトン類、ポリエーテルイミド類、ポリビニルカルバゾール類、ノルボルネン系非晶質ポリオレフィンなどが例として挙げられる。またセルロース類および中性紙類は、比較的多種の呈色性化合物および顔色剤さらには可逆材からなる組成物の浸透が容易である点、高い発色濃度、低い消色濃度が得られる点などから好ましい材料である。

【0065】ここで、記録媒体の発色濃度の低下を抑制するためには、高分子化合物が以下のような特性を有していることが好ましい。すなわち、高分子化合物100gに対する呈色性化合物、顔色材または可逆材の溶解度が10g以下であることが好ましい。また、高分子化合物の、炭素、水素あるいはハロゲン元素のみから構成される繰り返し単位が75wt%を越えることが好ましい。具体的には、下記一般式で示される高分子化合物において(A)<sub>m</sub>の重量をa、(B)<sub>n</sub>の重量をbとしたとき、 $a/(a+b) > 0.75$ を満たすことが好ましい。

【0066】—(A)<sub>m</sub>—(B)<sub>n</sub>—

(ただし、Aはポリオレフィンあるいはポリスチレン、またはポリオレフィンあるいはポリスチレンをハロゲン元素で置換したもの、Bは少なくとも炭素、水素およびハロゲン元素以外の元素を含有する繰り返し単位、すなわち2価あるいは3価の元素を含む極性基を有する繰り返し単位である。さらにmは1以上、nは0以上の整数である。)

高分子化合物に、呈色性化合物、顔色剤、あるいは可逆材が溶解するか否かを判断する方法を、呈色性化合物を例にとり以下に示す。呈色性化合物の融点で軟化する高分子化合物に対しては、加熱により軟化した高分子化合物に、呈色性化合物を加え、よく混合した後、室温まで冷却した組成物を、顕微鏡、X線回折や電子線回折などの一般的な方法で、呈色性化合物の結晶化を観察することにより、結晶の有無で呈色性化合物が高分子化合物に溶解するか否かを判断できる。すなわち前述したようにして高分子化合物100gに対し、例えば呈色性化合物1gを加え、よく混合した後、室温まで冷却した組成物に結晶が観測されれば、高分子化合物100gに対する呈色性化合物の溶解度は1g以下であるといえる。なお、呈色性化合物の融点で軟化しない高分子化合物に対しては、呈色性化合物と高分子化合物を溶解させた溶液を各種塗布法により塗布し、乾燥させた後、呈色性化合物の融点まで加熱し、呈色性化合物を融解後、室温まで冷却した組成物について、上記と同様な方法で呈色性化合物の結晶化を観察することにより、呈色性化合物の融点で軟化する高分子化合物と同様にして呈色性化合物が高分子化合物に溶解するか否かを判断できる。

【0067】また、高分子化合物の $a/(a+b)$ 値の測定法としては、例えば高分子化合物の粘弾性やIRを

測定することにより、その高分子化合物を構成する材料を特定し、さらにこの高分子化合物を元素分析することにより構成する材料の配合比を求めることができる。そして、この構成する材料の重量及び配合比から  $a/(a+b)$  の値を算出することができる。

【0068】以上のような高分子化合物の特性は、特に高分子化合物中に分散させる呈色性化合物及び顔色剤の含有量が少ない場合に、発色濃度の低下を抑制するのに有効である。

【0069】一方、高分子化合物中に分散させた呈色性化合物及び顔色剤さらには可逆材の結晶質-非晶質転移の転移速度を上げるためには、転移を生じる組成系と高分子化合物とがある程度相互作用することが好ましい。この場合、高分子化合物としては、極性基を有するものが好ましい。また、極性基を持たないものでも高分子化合物の混合比を高くすると、ファンデルワールス力による相互作用を生じさせることができる。

【0070】このような目的で用いられる高分子化合物としては、ポリエーテルスルホン、ポリスチレン、ポリエチレンイソフタレート、ポリメチルペンテン、スチレン-メタクリル酸メチルランダム共重合体、スチレン-メタクリル酸メチルブロック共重合体、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレン、ポリエステル、ポリエステルイミド、ポリアミド、ポリイミドなどが挙げられる。

【0071】また、上述したマイクロカプセル化技術としては、界面重合法、*in situ* 重合法、液中硬化被覆法、水溶液系からの相分離法、有機溶液系からの相分離法、融解分散冷却法、気中懸濁法、スプレードライイング法等があり、記録媒体の用途、形態等に応じて適宜選択することができる。なお本発明では、得られたマイクロカプセルを上記バインダーポリマーや無機ガラスに分散させてもよい。これにより、組成物自体は分散性が充分でない媒質に対しても、良好に分散した形態を得ることができる。さらに、本発明で用いられ得る上記多孔質媒体としては各種ポリマーや無機化合物、上記層状物質としては雲母族、粘土鉱物、滑石、緑石族等が例示される。無機ガラスとしてはいわゆるゾル-ゲル法で作製できるものが好ましく、その際ゲル化温度があまり高くないことが望まれる。

【0072】以上のように本発明の記録媒体は、バルクとしての形態以外に基材上に記録層が薄膜として形成される形態、繊維と複合化された形態等でもよく、その形態について特に限定されない。なおここでの基材としては、プラスチック板、金属板、半導体基板、ガラス板、木板、紙、OHPシート等を用いることができる。また、上述したようにマイクロカプセルを調製し塗料やインクとして基材上に塗布する形態によれば、マイクロカプセル毎に異種の呈色性化合物を用いることでカラー対応が容易で、しかも例えば異種の呈色性化合物を含有し、かつ結晶化温度  $T_c$  や融点  $T_m$  が互いに異なるマイ

クロカプセルを所望の配合比で混合して用いれば、供給する熱エネルギーの大きさで着色状態を制御することができるので、例えばシアン、マゼンタ、イエロー各色の呈色性化合物によるフルカラー対応も可能である。

【0073】なお本発明の記録媒体においては、必要に応じワックス、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂等からなる厚さ  $0.1 \sim 100 \mu m$  程度の保護層を設けることも可能である。保護層の形成法としては、上述した保護層成分を含有した溶液、あるいは溶剤に上述した保護層成分を溶解あるいは分散させた溶液を記録媒体層の上に塗布、乾燥させることにより作製できる。また、耐熱性フィルムあるいは接着剤を塗布した耐熱性フィルムをドライラミネート法により、記録媒体層に接着させることによって作製できる。

【0074】耐熱性フィルムとしては、呈色性化合物および顔色材さらには可逆材の融点以上の熱変形温度を有するものであれば何でもよく、格別制限されるものではない。このようなシート状の高分子化合物としては、ポリエーテルエーテルケトン類、ポリカーボネート類、ポリアリレート類、ポリスルホン類、四フッ化エチレン樹脂類および四フッ化エチレン・パーフルオロアルコキシエチレン共重合体、四フッ化エチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体、四フッ化エチレン・エチレン共重合体などの四フッ化エチレン共重合体、三フッ化塩化エチレン樹脂類、フッ化ビニリデン樹脂類、含フッ素ポリベンゾオキサゾール類、ポリプロピレン類、ポリビニルアルコール類、ポリ塩化ビニリデン類、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル類、ポリスチレン類、ナイロン66などのポリアミド類、ポリイミド類、ポリイミドアミド類、ポリエーテルスルホン類、ポリメチルペンテン類、ポリエーテルイミド類、ポリウレタン類、ポリブタジエン類などが例として挙げられ、熱エネルギー印加方法、記録媒体の用途、形態等に応じて適宜選択することができる。

【0075】耐熱性フィルムは、必要に応じて接着剤を介在させうえて本発明の可逆性感熱記録媒体に接着すれば良く、接着剤としては、一般にドライラミネート法に用いられる材料が適用できる。具体的には、アクリル樹脂類、フェノキシ樹脂類、アイオノマー樹脂類、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸・無水マレイン酸共重合体などのエチレン共重合体類、ポリビニルエーテル類、ポリビニルホルマール類、ポリビニルブチラール類、ポリエステル類、ポリスチレン類およびスチレン-アクリル酸共重合体などのスチレン共重合体、酢酸ビニル樹脂類、ポリエステル類、ポリウレタン類、キシレン樹脂類、エポキシ樹脂類、フェノール樹脂類、尿素樹脂類が例として挙げられる。

【0076】さらに本発明の記録媒体は、記録媒体層と

基材との接着性向上、熱印加時の組成物の基材への浸透防止、断熱性向上、耐溶剤性向上などの目的で、必要に応じて、記録媒体層と基材の間に下引き層を設けることができる。

【0077】本発明の記録媒体において、記録・消去を行なうためには、上述した通り互いに大きさの異なる2値の熱エネルギーを供給するか、互いに冷却速度の異なる2種の熱履歴を付与すればよく、具体的に記録時の熱エネルギーの供給に当ってはサーマルヘッドやレーザー光等を好ましく使用できる。このうちサーマルヘッドは、分解能はさほど大きくないものの結晶質、非晶質に限らず大面積の加熱が可能である点で好ましく、またスポット径を小径化し得るレーザー光は、高密度記録化への対応が容易である点で好ましい。ただし、レーザー光を使用して本発明の記録媒体に熱エネルギーを供給する場合は、通常透光性の良好な非晶質に対してもレーザー光を効率よく吸収させるために、レーザー光の波長に吸収帯を有する光吸収層を設けるか、あるいはレーザー光の波長に吸収帯を有する化合物を組成系中に配合することが望まれる。一方消去時は、記録媒体全体を一度に加熱できるホットスタンパー法や熱ロール法等で熱エネルギーを供給することが好ましく、加熱された記録媒体を冷却する際には、放冷してもよいが冷スタンパー法や冷ロール法あるいは冷気流による空冷法等で急冷することが好ましい。さらに本発明の記録媒体では、互いにエネルギー、スポット径等の異なる複数のレーザー光を使用することで、オーバーライト記録を行なうことも可能である。

【0078】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【0079】実施例1

呈色性化合物としてクリスタルバイオレットラクトン 1.0重量部、顔色剤として没食子酸プロピル 1.0重量部、マトリックス剤としてメチルアンドロステンジオール 50重量部をそれぞれ配合した後、加熱融解して均一な組成物とした。なお、示差操作型熱量分析を行なったところ、クリスタルバイオレットラクトン及びメチルアンドロステンジオールはガラス転移温度 $T_g$ がそれぞれ $64^{\circ}\text{C}$ 、 $71^{\circ}\text{C}$ であり、室温で安定な非晶質を形成した。一方、没食子酸プロピルは結晶性が高く安定な非晶質は形成されなかった。また組成系全体としては、ガラス転移温度 $T_g$ が $70^{\circ}\text{C}$ であり、室温で安定な非晶質を形成することが確認された。

【0080】この後、上記組成物を厚さ $1.5\text{mm}$ のガラス基板上で少量融解し、ギャップ剤として直径約 $10\text{ミクロン}$ のシリカ粒子を微量付着させた厚さ $1\text{mm}$ ガラス板を載置し融解液を全面に広げて挟み込み、室温で放冷した。次いでガラス板をはがし取ったところ、ガラス基板上に膜厚約 $10\text{ミクロン}$ の透明な非晶質薄膜が形成されていた。続いて、この非晶質薄膜上に光硬化性エポキシ

樹脂を塗布後、光硬化させて膜厚 $1\text{ミクロン}$ の保護膜を形成した。さらに、保護膜形成時に部分的に結晶化した非晶質薄膜を非晶質に戻すため、熱ロールで全面を押圧した後室温で放冷して、本発明の記録媒体を得た。

【0081】得られた記録媒体の縦断面図を図6に示す。図示されるようにここでの記録媒体は、基材としてのガラス基板11上に記録層12が薄膜として形成された形態を有している。なお図中13は保護膜、14はシリカ粒子からなるギャップ剤である。

【0082】次に東芝製サーマルヘッド( $6\text{dot/mm}$ 、 $380\Omega$ )を使用し、印加電圧 $10\text{V}$ 、パルス幅 $1\text{msec}$ で得られた記録媒体への加熱印字を実施した結果、印字部が結晶化して青色に着色しポジタイプの記録が行なわれた。なおこのとき印字部及び背景部において、波長 $610\text{nm}$ の光に対するピーク吸光度はそれぞれ $1.7$ 、 $0.04$ でコントラスト比は $43$ であり、第42回高分子討論会予稿集、1993年、2736頁に示された組成系のコントラスト比の報告値が $10$ 程度であるのに対し、コントラスト比の非常に優れた表示が得られた。続いて、熱ロールで記録媒体全面を押圧し室温で放置したところ、印字部が透明な非晶質に戻り消去が行なわれたことが確認された。さらに、同様の記録・消去を $100$ サイクル行なっても劣化は生じず、印字状態は $30^{\circ}\text{C}$ で1年間放置した後も変化は認められなかった。

【0083】一方この記録媒体について、上記熱ロールより低温の熱ロールで全面を押圧した後室温で放冷して、非晶質薄膜全体を結晶化せしめ青色に着色させた。次に上記サーマルヘッド( $6\text{dot/mm}$ 、 $380\Omega$ )を使用し、印加電圧 $15\text{V}$ 、パルス幅 $2\text{msec}$ で記録媒体への加熱印字を実施した結果、印字部が非晶質化して無色透明になりネガタイプの記録が行なわれた。なおこのとき、印字部及び背景部のコントラスト比、記録・消去の繰り返し安定性、印字状態の保存安定性は、上述したようなポジタイプの記録を行なった場合と同等であった。

【0084】実施例2

呈色性化合物としてクリスタルバイオレットラクトン 1.0重量部、顔色剤として没食子酸プロピル 1.0重量部、マトリックス剤としてメチルアンドロステンジオール 50重量部をエタノールに溶解した後、得られたエタノール溶液を厚さ $1.5\text{mm}$ のガラス基板上に塗布、乾燥させ、膜厚約 $15\text{ミクロン}$ の一部不透明な薄膜を形成した。続いて、この薄膜上に光硬化性エポキシ樹脂を塗布後、光硬化させて膜厚 $1\text{ミクロン}$ の保護膜を形成した。さらに、部分的に結晶化した上記薄膜全体を非晶質化するため、熱ロールで全面を押圧した後室温で放冷して、本発明の記録媒体を得た。

【0085】次に東芝製サーマルヘッド( $6\text{dot/mm}$ 、 $380\Omega$ )を使用し、印加電圧 $11\text{V}$ 、パルス幅 $1$

ms e cで得られた記録媒体への加熱印字を実施した結果、印字部が結晶化して青色に着色しポジタイプの記録が行なわれた。なおこのとき印字部及び背景部において、波長610nmの光に対するピーク吸光度はそれぞれ1.9, 0.05でコントラスト比は38であった。続いて、熱ロールで記録媒体全面を押圧し室温で放置したところ、印字部が透明な非晶質に戻り消去が行なわれたことが確認された。さらに、同様の記録・消去を100サイクル行なっても劣化は生じず、印字状態は30℃で1年間放置した後も変化は認められなかった。

【0086】一方この記録媒体について、上記熱ロールより低温の熱ロールで全面を押圧した後室温で放冷して、非晶質薄膜全体を結晶化せしめ青色に着色させた。次に上記サーマルヘッド(6dot/mm, 380Ω)を使用し、印加電圧15V、パルス幅2ms e cで記録媒体への加熱印字を実施した結果、印字部が非晶質化して無色透明になりネガタイプの記録が行なわれた。なおこのとき、印字部及び背景部のコントラスト比、記録・消去の繰り返し安定性、印字状態の保存安定性は、上述したようなポジタイプの記録を行なった場合と同等であった。

#### 【0087】実施例3

呈色性化合物としてクリスタルバイオレットラクトンの代わりに日本曹達(株)製フルオラン系ロイコ化合物P SD-Vを用いた以外は、実施例1と全く同様にして本発明の記録媒体を得た。次に東芝製サーマルヘッド(6dot/mm, 380Ω)を使用し、印加電圧10V、パルス幅1ms e cで得られた記録媒体への加熱印字を実施した結果、印字部が結晶化して朱色に着色しポジタイプの記録が行なわれた。続いて、やはりこのサーマルヘッドを使用し、印加電圧15V、パルス幅2ms e cで記録媒体全面を順次加熱したところ、印字部が透明な非晶質に戻り消去が行なわれたことが確認された。さらに、同様の記録・消去を100サイクル行なっても劣化は生じず、印字状態は30℃で1年間放置した後も変化は認められなかった。

#### 【0088】実施例4

呈色性化合物としてクリスタルバイオレットラクトンの代わりに日本曹達(株)製フルオラン系ロイコ化合物P SD-290を用いた以外は、実施例1と全く同様にして本発明の記録媒体を得た。次に東芝製サーマルヘッド(6dot/mm, 380Ω)を使用し、印加電圧10V、パルス幅1ms e cで得られた記録媒体への加熱印字を実施した結果、印字部が結晶化して黒色に着色しポジタイプの記録が行なわれた。続いて、熱ロールで記録媒体全面を押圧し室温で放置したところ、印字部が透明な非晶質に戻り消去が行なわれたことが確認された。さらに、同様の記録・消去を100サイクル行なっても劣化は生じず、印字状態は30℃で1年間放置した後も変化は認められなかった。

#### 【0089】実施例5

マトリックス剤としてメチルアンドロステンジオール50重量部の代わりにコレステロール50重量部及び5β-コラン酸10重量部を用いた以外は、実施例1と全く同様にして本発明の記録媒体を得た。なお示差操作型熱量分析の結果、ここでの組成系は組成系全体として、ガラス転移温度T<sub>g</sub>27℃の安定な非晶質を形成することが確認されている。

【0090】次に東芝製サーマルヘッド(6dot/mm, 380Ω)を使用し、印加電圧10V、パルス幅1ms e cで得られた記録媒体への加熱印字を実施した結果、印字部が結晶化して青色に着色しポジタイプの記録が行なわれた。続いて、熱ロールで記録媒体全面を押圧し室温で放置したところ、印字部が透明な非晶質に戻り消去が行なわれたことが確認された。なお、印字状態は30℃で1日放置すると全面が結晶化して青色となり、情報が短期間で自然消去されることがわかった。

#### 【0091】実施例6

マトリックス剤としてメチルアンドロステンジオール50重量部の代わりにブレッグネロン10重量部を用いた以外は、実施例2と全く同様にして本発明の記録媒体を得た。なお、ここでの組成系について予め示差操作型熱量分析を行なったところ、ブレッグネロンはガラス転移温度T<sub>g</sub>58℃の安定な非晶質を形成し、組成系全体としてはガラス転移温度T<sub>g</sub>36℃の安定な非晶質を形成することが確認された。

【0092】次に東芝製サーマルヘッド(6dot/mm, 380Ω)を使用し、印加電圧10V、パルス幅1ms e cで得られた記録媒体への加熱印字を実施した結果、印字部が結晶化して青色に着色しポジタイプの記録が行なわれた。続いて、やはりこのサーマルヘッドを使用し、印加電圧15V、パルス幅2ms e cで記録媒体全面を順次加熱したところ、印字部が透明な非晶質に戻り消去が行なわれたことが確認された。さらに、同様の記録・消去を100サイクル行なっても劣化は生じず、印字状態は30℃で1年間放置した後も変化は認められなかった。

#### 【0093】実施例7

呈色性化合物としてクリスタルバイオレットラクトンの代わりに日本曹達(株)製フルオラン系ロイコ化合物P SD-Vを用いた以外は、実施例2と全く同様にして本発明の記録媒体を得た。次に東芝製サーマルヘッド(6dot/mm, 380Ω)を使用し、印加電圧11V、パルス幅1ms e cで得られた記録媒体への加熱印字を実施した結果、印字部が結晶化して朱色に着色しポジタイプの記録が行なわれた。続いて、やはりこのサーマルヘッドを使用し、印加電圧15V、パルス幅2ms e cで記録媒体全面を順次加熱したところ、印字部が透明な非晶質に戻り消去が行なわれたことが確認された。さらに、同様の記録・消去を100サイクル行なっても劣化



は生じず、印字状態は30℃で1年間放置した後も変化は認められなかった。

#### 【0094】実施例8

呈色性化合物としてクリスタルバイオレットラクトンの代わりに山本化成(株)製フルオラン系ロイコ化合物インドリルレッドを用いた以外は、実施例5と全く同様にして本発明の記録媒体を得た。次に東芝製サーマルヘッド(6dot/mm、380Ω)を使用し、印加電圧10V、パルス幅1msecで得られた記録媒体への加熱印字を実施した結果、印字部が結晶化して赤色に着色しポジタイプの記録が行なわれた。続いて、熱ロールで記録媒体全面を押圧し室温で放置したところ、印字部が透明な非晶質に戻り消去が行なわれたことが確認された。なお、印字状態は30℃で1日放置すると全面が結晶化して赤色となり、情報が短時間で自然消去されることがわかった。

#### 【0095】実施例9

呈色性化合物としてクリスタルバイオレットラクトンの代わりに日本曹達(株)製フルオラン系ロイコ化合物PSD-3Gを用いた以外は、実施例2と全く同様にして本発明の記録媒体を得た。次に熱スタンプ法で、得られた記録媒体への加熱印字を実施した結果、印字部が結晶化して緑色に着色しポジタイプの記録が行なわれた。続いて、熱ロールで記録媒体全面を押圧し室温で放置したところ、印字部が透明な非晶質に戻り消去が行なわれたことが確認された。さらに、同様の記録・消去を100サイクル行なっても劣化は生じず、印字状態は30℃で1年間放置した後も変化は認められなかった。

#### 【0096】実施例10

呈色性化合物としてクリスタルバイオレットラクトン1.0重量部、顔色剤として没食子酸エチル1.0重量部、マトリックス剤としてメチルアンドロステンジオール50重量部をそれぞれ配合した後、加熱融解して均一な組成物とした。この組成物を、光学研磨され、光吸収層としてCrが100nm真空蒸着された厚さ1.2mmのガラス基板上で少量融解し、さらにガラス板を載置し融解液を全面に広げて挟み込んだ。次いで、ガラス基板を水で冷却されたアルミニウム板に押しつけて融解液を冷却し、記録層となる膜厚約10μmの非晶質薄膜を形成してガラス基板、光吸収層、記録層及びガラス板からなる本発明の記録媒体を得た。

【0097】次に、得られた記録媒体を900RPMで回転しながら、直径1μmに集光した波長830nmの半導体レーザー光を記録媒体面での強度が1mWとなるように照射して記録層への書き込みを実施した。偏光顕微鏡で観察すると、レーザー光を照射した書き込み部が明瞭なコントラストで結晶化していることが確認でき、幅約1μmのライン状の記録が行なわれたことがわかった。続いて、直径2μmに集光した波長830nmの半導体レーザー光を記録媒体面での強度が8mWとなるよ

うに照射した。偏光顕微鏡で観察すると、強度8mWのレーザー光が照射された領域は上記書き込み部も非晶質となっており、消去が行なわれたことが確認された。なお、書き込み状態は30℃で1年間放置した後も変化は認められなかった。

#### 【0098】実施例11

マトリックス剤としてメチルアンドロステンジオールの代わりにエストラジオールベンゾエートを用いた以外は、実施例2と全く同様にして本発明の記録媒体を得た。なお、示差操作型熱量分析を行なったところ、エストラジオールベンゾエートはガラス転移温度T<sub>g</sub>が52℃の安定な非晶質を形成し、組成系全体としてはガラス転移温度T<sub>g</sub>51℃の安定な非晶質を形成することが確認された。さらにこの組成系は複数の結晶形を形成し、かつ低温結晶の融点は約140℃、高温結晶の融点は約180℃で、低温結晶を融解した後室温で放冷すれば無色透明な非晶質が形成されることもわかった。

【0099】次に東芝製サーマルヘッド(6dot/mm、380Ω)を使用し、印加電圧10V、パルス幅1msecで得られた記録媒体への加熱印字を実施した結果、印字部が結晶化して青色に着色しポジタイプの記録が行なわれた。続いて、熱ロールで記録媒体全面を押圧し室温で放置したところ、印字部が透明な非晶質に戻り消去が行なわれたことが確認された。さらに、同様の記録・消去を100サイクル行なっても劣化は生じず、印字状態は30℃で1年間放置した後も変化は認められなかった。

【0100】一方この記録媒体について、上記熱ロールより低温の熱ロールで全面を押圧した後室温で放冷して、非晶質薄膜全体を結晶化せしめ青色に着色させた。次に上記サーマルヘッド(6dot/mm、380Ω)を使用し、印加電圧13V、パルス幅2msecで記録媒体への加熱印字を実施した結果、印字部が非晶質化して無色透明になりネガタイプの記録が行なわれた。なおこのとき、印字部及び背景部のコントラスト比、記録・消去の繰り返し安定性、印字状態の保存安定性は、上述したようなポジタイプの記録を行なった場合と同等であった。

#### 【0101】実施例12

マトリックス剤としてメチルアンドロステンジオール50重量部の代わりにコレステロール10重量部を用いた以外は、実施例1と全く同様にして本発明の記録媒体を得た。なお示差操作型熱量分析の結果、ここでの組成系は組成系全体として、ガラス転移温度T<sub>g</sub>27℃の安定な非晶質を形成することが確認されている。

【0102】次に東芝製サーマルヘッド(6dot/mm、380Ω)を使用し、印加電圧10V、パルス幅1msecで得られた記録媒体への加熱印字を実施した結果、印字部が結晶化して青色に着色しポジタイプの記録が行なわれた。続いて、熱ロールで記録媒体全面を押圧

し室温で放置したところ、印字部が透明な非晶質に戻り消去が行なわれたことが確認された。なお、印字状態は30℃で1日放置すると全面が結晶化して青色となり、情報が短期間で自然消去されることがわかった。

#### 【0103】実施例13

顕色剤として没食子酸プロピルの代わりに $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼンを用いた以外は、実施例1と全く同様にして本発明の記録媒体を得た。なお示差操作型熱量分析の結果、ここでの組成系中の $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼンは、ガラス転移温度 $T_g$ が88℃の安定な非晶質を形成することが確認されている。

【0104】次に東芝製サーマルヘッド(6dot/mm, 380 $\Omega$ )を使用し、印加電圧10V、パルス幅1msecで得られた記録媒体への加熱印字を実施した結果、印字部が結晶化して青色に着色しポジタイプの記録が行なわれた。続いて、熱ロールで記録媒体全面を押圧し室温で放置したところ、印字部が透明な非晶質に戻り消去が行なわれたことが確認された。さらに、同様の記録・消去を100サイクル行なっても劣化は生じず、印字状態は35℃で1年間放置した後も変化は認められなかった。

#### 【0105】実施例14

呈色性化合物としてクリスタルバイオレットラクトン1.0重量部、顕色剤として $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン1.0重量部、マトリックス剤としてコレステロール10重量部をエタノールに溶解した後、得られたエタノール溶液を厚さ100 $\mu$ mのポリスチレンフィルム上に塗布、乾燥させ、膜厚約2 $\mu$ mの非晶質薄膜を形成した。続いて、この非晶質薄膜上に厚さ40 $\mu$ mのポリスチレンフィルムを加熱圧着して被覆し、本発明の記録媒体を得た。

【0106】次に東芝製サーマルヘッド(6dot/mm, 380 $\Omega$ )を使用し、印加電圧10V、パルス幅1msecで得られた記録媒体への加熱印字を実施した結果、印字部が結晶化して青色に着色しポジタイプの記録が行なわれた。なおこのとき印字部及び背景部において、波長610nmの光に対するピーク吸光度はそれぞれ1.4, 0.02でコントラスト比は70であった。続いて、熱ロールで記録媒体全面を押圧し室温で放置したところ、印字部が透明な非晶質に戻り消去が行なわれたことが確認された。さらに、同様の記録・消去を100サイクル行なっても劣化は生じず、印字状態は30℃で1年間放置した後も変化は認められなかった。

#### 【0107】実施例15

呈色性化合物としてクリスタルバイオレットラクトン1.0重量部、顕色剤としてビスフェノールAリチウム塩1.0重量部、マトリックス剤として1,3-ビス

(4'-t-ブチル-ビフェニル-4-オキシカルボニル)-ベンゼン70重量部をそれぞれ配合した後、加熱融解して均一な組成物とした。次いで、この組成物30gにヘキサメチレンビスクロロホルメート0.5gを混合して加熱融解し、混合物を5wt%ゼラチン水溶液200gに滴下して微小滴になるよう攪拌し続けた。予め調製してあったヘキサメチレンジアミン3gを50gの水に溶解した溶液を、攪拌している溶液中に徐々に滴下しながら、約40℃で5時間攪拌を続けた。ここで、上記組成物の微小滴と水との界面で、ヘキサメチレンビスクロロホルメートがヘキサメチレンジアミンと反応して、水および組成物に不溶の固体状ポリウレタンが合成され、これが上記組成物を被覆する。この結果、呈色性化合物、顕色剤及びマトリックス剤を含有するマイクロカプセルが水懸濁液中に生成する。この後、マイクロカプセルの水懸濁液をコピー用紙に塗布して乾燥させ、さらに熱ロールで全面を押圧して室温で放冷する。こうして、紙面上に、非晶質の組成物を含有するマイクロカプセルからなる記録層が形成された、本発明の記録媒体を得た。図7は、得られた記録媒体の縦断面図であり、図中21は基材としてのコピー用紙、22は記録層となるマイクロカプセルである。ただしここでは、マイクロカプセルを濾過、遠心分離、乾燥等の方法で水懸濁液から抽出した後に使用してもよい。

【0108】次に東芝製サーマルヘッド(6dot/mm, 380 $\Omega$ )を使用し、印加電圧10V、パルス幅1msecで得られた記録媒体への加熱印字を実施した結果、印字部でマイクロカプセル中の組成物が結晶化して青色に着色しポジタイプの記録が行なわれた。続いて、熱ロールで記録媒体全面を押圧し室温で放置したところ、印字部が非晶質に戻って消色し、消去が行なわれたことが確認された。なお、印字状態は30℃で1年間放置した後も変化は認められなかった。

#### 【0109】実施例16

呈色性化合物としてクリスタルバイオレットラクトン1.0重量部、顕色剤として没食子酸エチル1.0重量部、マトリックス剤としてメチルアンドロステンジオール50重量部をそれぞれ配合した後、加熱融解して均一な組成物とした。次いで、この組成物4重量部と熱硬化性エポキシ樹脂100重量部を混練し、混練物を1cm×1cm×1cmの立方形状に成形して熱硬化させ、本発明の記録媒体を得た。次に、得られた記録媒体を200℃まで加熱した後空気流で冷却したところ、立方形状のバルク全体が非晶質となって淡青色の着色状態となり、ポジタイプの記録が行なわれた。続いて、記録媒体を100℃に加熱して室温まで冷却すると、バルクが結晶化して着色状態が濃青色に変化し、消去が行なわれたことが確認された。さらに、同様の記録・消去を100サイクル行なっても劣化は認められなかった。

#### 【0110】実施例17

呈色性化合物として C. I. ベーシックブルー 3 1.0 重量部、顔色剤としてベンゼンスルホン酸 4.0 重量部、マトリックス剤としてメチルアンドロステンジオール 50 重量部をそれぞれ配合した後、加熱融解して均一な組成物とした。なおここで用いられた呈色性化合物及び顔色剤は、その相互作用が増大すると消色状態となり相互作用が減少すると発色状態となる成分である。この組成物を厚さ 1.5 mm のガラス基板上で少量融解し、ギャップ剤として直径約 10 ミクロンのシリカ粒子を微量付着させた厚さ 1 mm ガラス板を載置し融解液を全面に広げて挟み込み、室温で放冷した。次いでガラス板をはがし取ったところ、ガラス基板上に膜厚約 10  $\mu$ m の青色の非晶質薄膜が形成されていた。続いて、この非晶質薄膜上に光硬化性エポキシ樹脂を塗布後、光硬化させて膜厚 1  $\mu$ m の保護膜を形成した。さらに、熱ロールで全面を押圧した後室温で放冷して非晶質薄膜を白色の結晶質に結晶化せしめ、本発明の記録媒体を得た。

【0111】次に東芝製サーマルヘッド (6 dot/mm, 380  $\Omega$ ) を使用し、印加電圧 15 V、パルス幅 2 msec で得られた記録媒体への加熱印字を実施した結果、印字部が非晶質化して青色に着色しポジタイプの記録が行なわれた。続いて、熱ロールで記録媒体全面を押圧し室温で放置したところ、印字部が白色の結晶質に戻り消去が行なわれたことが確認された。さらに、同様の記録・消去を 100 サイクル行なっても劣化は生じず、印字状態は 30  $^{\circ}$ C で 1 年間放置した後も変化は認められなかった。

#### 【0112】実施例 18

呈色性化合物としてクリスタルバイオレットラクトン 1.0 重量部、顔色剤として 4-ヒドロキシ安息香酸コレスタン-3-イル 4.0 重量部をそれぞれ配合した後、加熱融解して均一な組成物とした。なお示差操作型熱量分析の結果、ここで得られた組成系中の 4-ヒドロキシ安息香酸コレスタン-3-イルは、ガラス転移温度  $T_g$  が 35  $^{\circ}$ C の安定な非晶質を形成することが確認されている。

【0113】この後、上記組成物を厚さ 1.5 mm のガラス基板上で少量融解し、ギャップ剤として直径約 10 ミクロンのシリカ粒子を微量付着させた厚さ 1 mm ガラス板を載置し融解液を全面に広げて挟み込み、室温で放冷した。次いでガラス板をはがし取ったところ、ガラス基板上に膜厚約 10  $\mu$ m の青色の非晶質薄膜が形成されていた。続いて、この非晶質薄膜上に光硬化性エポキシ樹脂を塗布後、光硬化させて膜厚 1  $\mu$ m の保護膜を形成した。さらに、熱ロールで全面を押圧した後室温で放冷して非晶質薄膜を白色の結晶質に結晶化せしめ、本発明の記録媒体を得た。

【0114】次に東芝製サーマルヘッド (6 dot/mm, 380  $\Omega$ ) を使用し、印加電圧 15 V、パルス幅 2 msec で得られた記録媒体への加熱印字を実施した結

果、印字部が非晶質化して青色に着色しポジタイプの記録が行なわれた。続いて、熱ロールで記録媒体全面を押圧し室温で放置したところ、印字部が白色の結晶質に戻り消去が行なわれたことが確認された。さらに、同様の記録・消去を 100 サイクル行なっても劣化は生じず、印字状態は 30  $^{\circ}$ C で 1 年間放置した後も変化は認められなかった。

#### 【0115】実施例 19

顔色剤として 4-ヒドロキシ安息香酸コレスタン-3-イルの代わりにエストラジオール 14 重量部を用いることを除いては実施例 18 と同様にして本発明の記録媒体を得た。なお示差操作型熱量分析の結果、ここでの組成系中のエストラジオールは、ガラス転移温度  $T_g$  が 76  $^{\circ}$ C の安定な非晶質を形成することが確認されている。

【0116】次に東芝製サーマルヘッド (6 dot/mm, 380  $\Omega$ ) を使用し、印加電圧 15 V、パルス幅 2 msec で得られた記録媒体への加熱印字を実施した結果、印字部が非晶質化して青色に着色しポジタイプの記録が行なわれた。続いて、熱ロールで記録媒体全面を押圧し室温で放置したところ、印字部が白色の結晶質に戻り消去が行なわれたことが確認された。さらに、同様の記録・消去を 100 サイクル行なっても劣化は生じず、印字状態は 30  $^{\circ}$ C で 1 年間放置した後も変化は認められなかった。

#### 【0117】実施例 20

呈色性化合物としてフェノールフタレイン 1.0 重量部、顔色剤としてステアリルアミン 1.0 重量部、マトリックス剤としてメチルアンドロステンジオール 20 重量部をエタノールに溶解した後、得られたエタノール溶液を厚さ 1.5 mm のガラス基板上に塗布、乾燥させ、膜厚約 15  $\mu$ m の一部不透明な薄膜を形成した。続いて、この薄膜上に光硬化性エポキシ樹脂を塗布後、光硬化させて膜厚 1  $\mu$ m の保護膜を形成した。さらに、部分的に結晶化した上記薄膜全体を非晶質化するため、熱ロールで全面を押圧した後室温で放冷して、本発明の記録媒体を得た。

【0118】次に東芝製サーマルヘッド (6 dot/mm, 380  $\Omega$ ) を使用し、印加電圧 10 V、パルス幅 1 msec で得られた記録媒体への加熱印字を実施した結果、印字部が結晶化してピンク色に着色しポジタイプの記録が行なわれた。続いて、熱ロールで記録媒体全面を押圧し室温で放置したところ、印字部が透明な非晶質に戻り消去が行なわれたことが確認された。さらに、同様の記録・消去を 100 サイクル行なっても劣化は生じず、印字状態は 30  $^{\circ}$ C で 1 年間放置した後も変化は認められなかった。

【0119】一方この記録媒体について、上記熱ロールより低温の熱ロールで全面を押圧した後室温で放冷して、非晶質薄膜全体を結晶化せしめピンク色に着色させた。次に上記サーマルヘッド (6 dot/mm, 380

Ω)を使用し、印加電圧15V、パルス幅2msecで記録媒体への加熱印字を実施した結果、印字部が非晶質化して無色透明になりネガタイプの記録が行なわれた。なおこのとき、記録・消去の繰り返し安定性、印字状態の保存安定性は、上述したようなポジタイプの記録を行なった場合と同等であった。

#### 【0120】実施例21

呈色性化合物として日本曹達(株)製PSD-HR1、0重量部、顕色剤として $\alpha$ 、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン1、0重量部、マトリックス剤としてプレグネロン20重量部を熔融混合した後、急冷した。非晶質固形物をボールミルを用いて細かく粉碎した。これをアラビアゴム8%水溶液中に攪拌分散させた。40℃でゼラチン水溶液を混合して1時間攪拌した。水を加え希釈後攪拌した。10%酢酸水溶液を添加してpHを3.9に調整した。37%ホルマリンを加え、後pHを7.0の調整した。5℃に冷却後、室温で3日間放置した。遠心分離機でマイクロカプセル部を分離し、赤色用マイクロカプセルAを作製した。

【0121】次に、呈色性化合物として山本化成(株)製Y-1、1、0重量部、顕色剤として $\alpha$ 、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、1、0重量部、マトリックス剤としてコレステロール20重量部を用いることを除いては上記方法と同様にして黄色用マイクロカプセルBを作製した。

【0122】この後、2種類のマイクロカプセルを混合した水懸濁液をコピー用紙に塗布して乾燥させ、さらに熱ロールで全面を押圧して室温で放冷し、紙面上に非晶質の記録層が形成されてなる本発明の記録媒体を得た。

【0123】次に東芝製サーマルヘッド(6dot/mm、380Ω)を使用し、印加電圧9V、パルス幅1msecで得られた記録媒体への加熱印字を実施した結果、印字部が黄色に着色し記録が行なわれた。続いて、熱ロールで記録媒体全面を押圧し室温で放置したところ、印字部が非晶質に戻って消色し、消去が行なわれたことが確認された。

【0124】次に上記東芝製サーマルヘッドを使用し、印加電圧11V、パルス幅1msecで得られた記録媒体への加熱印字を実施した結果、印字部がオレンジ色に着色し記録が行なわれた。続いて、熱ロールで記録媒体全面を押圧し室温で放置したところ、印字部が非晶質に戻って消色し消去が行なわれたことが確認された。

【0125】次に上記東芝製サーマルヘッドを使用し、印加電圧13V、パルス幅1msecで得られた記録媒体への加熱印字を実施した結果、印字部が赤色に着色し記録が行なわれた。続いて、熱ロールで記録媒体全面を押圧し室温で放置したところ、印字部が非晶質に戻って消色し、消去が行なわれたことが確認された。

【0126】以上のように熱エネルギーの加え方を変えることにより3色の表示記録が可能であった。なお同様の記録・消去を100サイクル行なっても劣化は生じず、印字状態は30℃で1年間放置した後も変化は認められなかった。

#### 【0127】実施例22

呈色性化合物としてシアニン1、0重量部、顕色剤としてリン酸ジフェニル1、0重量部、マトリックス剤としてメチルアンドロステンジオール50重量部をそれぞれ配合した後、加熱融解して均一な組成物とした。なおここで用いられた呈色性化合物及び顕色剤は、その相互作用が増大すると消色状態となり相互作用が減少すると発色状態となる成分である。この組成物を厚さ1.5mmのガラス基板上で少量融解し、ギャップ剤として直径約10ミクロンのシリカ粒子を微量付着させた厚さ1mmガラス板を載置し融解液を全面に広げて挟み込み、室温で放冷した。次いでガラス板をはがし取ったところ、ガラス基板上に膜厚約10μmの青色の非晶質薄膜が形成されていた。続いて、この非晶質薄膜上に光硬化性エポキシ樹脂を塗布後、光硬化させて膜厚1μmの保護膜を形成した。さらに、熱ロールで全面を押圧した後室温で放冷して非晶質薄膜を白色の結晶質に結晶化せしめ、本発明の記録媒体を得た。

【0128】次に東芝製サーマルヘッド(6dot/mm、380Ω)を使用し、印加電圧15V、パルス幅2msecで得られた記録媒体への加熱印字を実施した結果、印字部が非晶質化して青色に着色しポジタイプの記録が行なわれた。続いて、熱ロールで記録媒体全面を押圧し室温で放置したところ、印字部が白色の結晶質に戻り消去が行なわれたことが確認された。さらに、同様の記録・消去を100サイクル行なっても劣化は生じず、印字状態は30℃で1年間放置した後も変化は認められなかった。

#### 【0129】実施例23

呈色性化合物としてシアニン1、0重量部、顕色剤としてガラス転移温度T<sub>g</sub>が25℃以上の非晶質を形成し得るリン酸コレステリル5、0重量部をそれぞれ配合した後、加熱融解して均一な組成物とした。なおここで用いられた呈色性化合物及び顕色剤は、その相互作用が増大すると消色状態となり相互作用が減少すると発色状態となる成分である。この組成物を厚さ1.5mmのガラス基板上で少量融解し、ギャップ剤として直径約10ミクロンのシリカ粒子を微量付着させた厚さ1mmガラス板を載置し融解液を全面に広げて挟み込み、室温で放冷した。次いでガラス板をはがし取ったところ、ガラス基板上に膜厚約10μmの透明な非晶質薄膜が形成されていた。続いて、この非晶質薄膜上に光硬化性エポキシ樹脂を塗布後、光硬化させて膜厚1μmの保護膜を形成した。さらに、保護膜形成時に部分的に結晶化した非晶質薄膜を非晶質に戻すため、熱ロールで全面を押圧した後

室温で放冷して、本発明の記録媒体を得た。

【0130】次に東芝製サーマルヘッド(6dot/mm、380Ω)を使用し、印加電圧10V、パルス幅1msecで得られた記録媒体への加熱印字を実施した結果、印字部が結晶質化して青色に着色しポジタイプの記録が行なわれた。続いて、熱ロールで記録媒体全面を押圧し室温で放置したところ、印字部が透明な非晶質に戻り消去が行なわれたことが確認された。さらに、同様の記録・消去を100サイクル行なっても劣化は生じず、印字状態は30℃で1年間放置した後も変化は認められなかった。

#### 【0131】実施例24

呈色性化合物としてクリスタルバイオレットラクトン1.0重量部、顔色剤として没食子酸エチル1.0重量部、マトリックス剤としてメチルアンドロステンジオール5.0重量部、近赤外線吸収色素として三井東圧製SIR-159をそれぞれ配合した後、加熱融解して均一な組成物とした。この組成物を、光学研磨された厚さ1.2mmのガラス基板上で少量融解し、さらにガラス板を載置し融解液を全面に広げて挟み込んだ。次いで、ガラス基板を水で冷却されたアルミニウム板に押しつけて融解液を冷却し、記録層となる膜厚約10μmの非晶質薄膜を形成してガラス基板、記録層及びガラス板からなる本発明の記録媒体を得た。

【0132】次に、得られた記録媒体を900RPMで回転しながら、直径1μmに集光した波長830nmの半導体レーザー光を記録媒体面での強度が2mWとなるように照射して記録層への書き込みを実施した。偏光顕微鏡で観察すると、レーザー光を照射した書き込み部が明瞭なコントラストで結晶化していることが確認でき、幅約1μmのライン状の記録が行なわれたことがわかった。続いて、直径2μmに集光した波長830nmの半導体レーザー光を記録媒体面での強度が5mWとなるように照射した。偏光顕微鏡で観察すると、強度5mWのレーザー光が照射された領域は上記書き込み部も非晶質となっており、消去が行なわれたことが確認された。なお、書き込み状態は30℃で1年間放置した後も変化は認められなかった。

#### 【0133】実施例25

呈色性化合物としてクリスタルバイオレットラクトン1.0重量部、顔色剤として没食子酸プロピル1.0重量部、マトリックス剤として2-アミノ-3'-メトキシジベンゾオキサジアゾール2.0重量部をエタノールに溶解した後、得られたエタノール溶液を厚さ100μmのポリスチレンフィルム上に塗布、乾燥させ、膜厚約2μmの薄膜を形成した。なお示差走査型熱量分析の結果、ここでの組成系中の2-アミノ-3'-メトキシジベンゾオキサジアゾールは、ガラス転移温度T<sub>g</sub>が3℃の非晶質を形成することが確認されている。続いて、この薄膜上に厚さ40μmのポリスチレンフィルムを加

熱圧着して被覆し、さらに上記薄膜を完全に非晶質化するため熱ロールで全面に押圧した後急冷して、本発明の記録媒体を得た。

【0134】得られた記録媒体を-10℃の冷蔵庫中に1か月放置したが、着色状態に変化は認められず透明なままであった。次に、この記録媒体を5分間、5℃の雰囲気中に晒した結果、全面が結晶化して着色状態が青色に変化し、その後記録媒体を冷蔵庫中に戻しても青色の着色状態は変化せず、一時的な雰囲気の温度上昇を情報として記録したことが確認された。続いて、記録媒体の全面を熱ロールで押圧し急冷したところ、全面が透明な非晶質に戻り消去が行なわれたことが確認された。

#### 【0135】実施例26

呈色性化合物としてクリスタルバイオレットラクトン1.0重量部、顔色剤として没食子酸プロピル1.0重量部、可逆材としてコレステロール2.0重量部及びブレグネノロン1.0重量部、高分子化合物としてスチレン・メタクリル酸共重合体(大日本インキ製、A91P)3重量部を20%シクロヘキサノントルエンと共にボールミルに入れ、均一に分散された組成物溶液を得た。なお、スチレン・メタクリル酸共重合体100gに対する呈色性化合物、顔色剤、および可逆材の溶解度は、ともに1g以下であった。

【0136】上記組成物溶液を、バーコート法により、50μmのポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し乾燥して5μmの膜厚を有する記録層を得た。次いで、0.1μmのポリスチレンを塗布した3.0μmのポリエーテルエーテルケトンフィルムをドライラミネート法を用いて記録層に接着させて保護層を形成し、記録媒体を得た。続いて、熱ロールで記録媒体全面を押圧し、室温まで冷却したところ、無色透明な消色状態を得ることができた。次に、サーマルヘッド(8dot/mm、1000Ω)を使用し、印加電圧25V、パルス幅150μsecで加熱印字を実施した結果、印字部が青色に着色し記録が行なわれた。なおこのとき印字部及び背景部において、波長610nmの光に対する透過率のコントラスト比は40であった。さらに、青色に着色した部分を、サーマルヘッド(8dot/mm、1000Ω)を使用し、印加電圧25V、パルス幅300μsecで加熱消去を実施した結果、無色透明な消色状態に戻ることが確認された。

【0137】さらに、同様の記録・消去を繰り返した結果、コントラスト比が半減するまでに1000サイクル以上必要であった。また、発色状態・消色状態は30℃で1年間放置した後も変化は認められなかった。

#### 【0138】実施例27

高分子化合物として、ポリスチレン(三菱化成社製HF77)を用いた以外は、実施例26と同様にして記録媒体を得た。なお、ポリスチレン100gに対する呈色性化合物、顔色剤、および可逆材の溶解度は、それぞれ

1g以下、1~5g、5~10gであった。上記記録媒体を、実施例26と同様な方法で、TPHによる印字および消去試験を実施した結果、発色状態および消色状態共に得られることを確認した。このとき印字部及び背景部において、波長610nmの光に対する透過率のコントラスト比は48であった。さらに、同様の記録・消去を繰り返した結果、コントラスト比が半減するまでに1000サイクル以上必要であった。また、発色状態・消色状態は30℃で1年間放置した後も変化は認められなかった。

#### 【0139】実施例28

可逆材として、コレステロール10重量部、およびメチルアンドロステンジオール2重量部を用い、高分子化合物として、ポリメチルペンテン（三井石油化学製、TPX）を用い、分散溶剤としてシクロヘキサンを用い、保護層用フィルムとしてポリフェニレンスルフィドフィルムを用いた以外は、実施例26と同様にして記録媒体を得た。なおポリメチルペンテン100gに対する呈色性化合物、顕色剤、および可逆材の溶解度は、共に5~10gであった。上記記録媒体を、実施例26と同様な方法で、TPHによる印字および消去試験を実施した結果、発色状態および消色状態共に得られることを確認した。このとき印字部及び背景部において、波長610nmの光に対する透過率のコントラスト比は53であった。さらに、同様の記録・消去を1000サイクル行なっても発色濃度、消色濃度はほとんど変化せず、また、発色状態、消色状態は30℃で1年間放置した後も変化は認められなかった。

#### 【0140】実施例29

呈色性化合物としてクリスタルバイオレットラクトンの代わりに日曹化工（株）製フルオラン系ロイコ化合物PSD-Vを用いた以外は、実施例28と全く同様にして本発明の記録媒体を得た。なお、高分子化合物100gに対する呈色性化合物の溶解度は5~10gであった。上記記録媒体を、実施例26と同様な方法で、TPHによる印字および消去試験を実施した結果、発色状態および消色状態共に得られることを確認した。このとき印字部及び背景部において、発色状態の最大吸収波長の光に対する透過率のコントラスト比は40であった。さらに、同様の記録・消去を1000サイクル行なっても発色濃度、消色濃度はほとんど変化せず、また、発色状態、消色状態は30℃で1年間放置した後も変化は認められなかった。

#### 【0141】実施例30

高分子化合物として、ポリエステル（東洋紡製、バイロン200）を用いた以外は、実施例26と同様にして記録媒体を得た。なお、高分子化合物100gに対する呈色性化合物、顕色剤、および可逆材の溶解度は、それぞれ90g、60g、50gであった。続いて、熱ロールで記録媒体全面を押圧し、室温まで冷却したところ、無

色透明な消色状態を得ることができた。次に、サーマルヘッド（8dot/mm、1000Ω）を使用し、印加電圧25V、パルス幅120μsecで加熱印字を実施した結果、青色の発色濃度が非常に低い印字しか得られなかった。さらに、消色状態を呈している記録媒体を熱板上に載せ、加熱温度を種々変えて発色試験を行ったが、発色濃度が非常に低い状態しか得られなかった。このとき消色部及び発色部において、波長610nmの光に対する透過率のコントラスト比は1.3であった。

#### 【0142】実施例31

高分子化合物として、フェノキシ樹脂（ユニオンカーバイドPKHH）を用いた以外は、実施例28と同様にして記録媒体を得た。なお、高分子化合物100gに対する呈色性化合物、顕色剤、および可逆材の溶解度は、それぞれ60g、30g、20gであった。続いて、熱ロールで記録媒体膜全面を押圧し、室温まで冷却したところ、無色透明な消色状態を得ることができた。次に、サーマルヘッド（8dot/mm、1000Ω）を使用し、印加電圧25V、パルス幅120μsecで加熱印字を実施した結果、青色の発色濃度が非常に低い印字しか得られなかった。さらに、消色状態を呈している記録媒体を熱板上に載せ、加熱温度を種々変えて発色試験を行ったが、発色濃度が非常に低い状態しか得られなかった。このとき消色部及び発色部において、波長610nmの光に対する透過率のコントラスト比は1.2であった。

【0143】実施例26~29と実施例30、31を比較すれば、高分子化合物100gに対して、呈色性化合物、顕色剤あるいは可逆材の溶解度が10g以下の場合にそのコントラスト比が大きいことが判る。

#### 【0144】実施例32

呈色性化合物としてクリスタルバイオレットラクトン1.0重量部、顕色剤として没食子酸プロピル1.0重量部、可逆材としてメチルアンドロステンジオール50重量部をそれぞれ配合した後、加熱し融解混合して均一な組成物とした。この組成物を熱板上で加熱して中性紙（大昭和製紙製SZ原紙、厚さ25μm）に含浸させた。このようにして得られた記録媒体を、熱板上で、呈色性化合物、顕色剤および可逆材が融解するまで加熱し、その後室温まで急冷することにより、白色の消色状態を得た。次いで、熱板上で60~80℃に加熱することにより、青色の発色状態を得た。加熱後、室温まで放冷しても発色状態には変化はなかった。続いて、この記録媒体膜上に光硬化性エポキシ樹脂を両面に塗布後、光硬化させて膜厚1μmの保護膜を形成した。続いて、熱ロールで記録媒体全面を押圧し室温まで放置したところ、白色の消色状態に戻り、消去が行なわれたことが確認された。次に、サーマルヘッド（8dot/mm、1000Ω）を使用し、印加電圧25V、パルス幅150μsecで加熱印字を実施した結果、印字部が青色に着

色し記録が行なわれた。なおこのとき印字部及び背景部において、波長610nmの光に対する反射率のコントラスト比は48であり、第42回高分子討論会予稿集、1993年、2736頁に示された、ロイコ染料と長鎖ホスホン酸の系のコントラスト比の報告値が10程度であるのに対し、コントラスト比の非常に優れた表示が得られた。熱ロールで記録媒体全面を押圧し室温まで冷却したところ、印字部が白色状態に戻り消去が行なわれたことが確認された。さらに、同様の記録・消去を繰り返した結果、コントラスト比が半減するまでに1000サイクル以上必要であった。また、発色状態・消色状態は30℃で1年間放置した後も変化は認められなかった。

#### 【0145】実施例33

高分子化合物としてポリエチレン及び種々の組成のエチレン・酢酸ビニル共重合体を用い、高分子化合物中の酢酸ビニル(VA)コンテンツが記録媒体の発色特性に与える影響を調べた結果を示す。

【0146】まず、呈色性化合物としてクリスタルバイオレットラクトン1.0重量部、顕色剤として没食子酸プロピル1.0重量部、可逆材としてプレグネロン1.0重量部を配合し、加熱、融解して均一な組成物とした

後、シクロヘキサノンに溶解し、スライドガラス上に滴下して乾燥し、薄膜を形成した。この薄膜上にそれぞれの高分子化合物を圧着した後、加熱することで高分子化合物中に上記3成分からなる組成物を拡散させた。得られた試料をホットプレート上で120℃、30分加熱し、発色濃度を定性的に評価した。なお、各高分子化合物としてメルトフローレートの異なる複数の製品を用いた。結果を表1に纏めて示す。表1の評価において、○は「発色状態を保つ」、△は「色彩が低下する」、×は「完全に消色する」を意味する。表1は、エチレン・酢酸ビニル共重合体の酢酸ビニルコンテンツが高いほど発色濃度が低下する傾向を示している。

【0147】次に、呈色性化合物としてクリスタルバイオレットラクトン1.0重量部、顕色剤として没食子酸プロピル1.0重量部の2成分を用い、上記と同様の試験を行い、発色濃度を定性的に評価した。結果を表2に纏めて示す。表2は、エチレン・酢酸ビニル共重合体の酢酸ビニルコンテンツが多いほど発色濃度が低下する傾向が表1の場合より顕著であることを示している。

#### 【0148】

【表1】

酢酸ビニルコンテンツ [%]	0	14	19	25	28	33
ホットプレート						
2500		△			×	
800			○		×	
400			○	△	×	×
150					×	
15	○				×	×
2~4	○	○	×	×	×	
1	○				×	×

#### 【0149】

【表2】

酢酸ビニルコンテンツ [%]	0	14	19	25	28	33
ホットプレート						
2500		○			×	
800			△		×	
400			×	×	×	×
150					×	
15	○				×	×
2~4	○	○	×	×	×	
1	○				×	×

【0150】次に、種々の組成比でクリスタルバイオレットラクトン、没食子酸プロピル及びエチレン・酢酸ビニル共重合体(酢酸ビニルコンテンツ:14%又は28%)を溶剤に溶解し、ガラス基板上に塗布することにより薄膜を形成し、加熱により記録したときの反射濃度をマクベス反射濃度計で測定した。この結果を図8に示

す。図8の横軸は、発色材(呈色性化合物及び顕色剤)の全固形分に対する重量比、縦軸は反射濃度を表す。図8に示されるように、発色材含有率が同一ならば酢酸ビニルコンテンツが少ないエチレン・酢酸ビニル共重合体を用いた方が反射濃度が高くなる。このことからエチレン・酢酸ビニル共重合体における酢酸ビニルは、発色に

寄与しない発色材を増加させることが判る。

【0151】図9に、発色材の全固形分に対する重量比を固定し、共重合体中の酢酸ビニルコンテンツと反射濃度との関係を調べた結果を示す。この実験では、呈色性化合物としてクリスタルバイオレットラクトン1.0重量部、顔色剤として没食子酸プロピル1.0重量部、及びエチレン酢酸ビニル共重合体38重量部の組成系を用いた。図9に示したように、酢酸ビニルコンテンツの増加により反射濃度が低下する。

【0152】また、可逆材を含有する組成系でも同様な実験を行った。この実験では、呈色性化合物としてクリスタルバイオレットラクトン1.0重量部、顔色剤として没食子酸プロピル1.0重量部、可逆材としてプレグネロン10重量部、及びエチレン酢酸ビニル共重合体38重量部の系で上記と同様の測定を行なった結果を図10に示す。なお、この図には図9（可逆材を加えていない系）の結果も併記する。

【0153】これらの結果から、呈色性化合物・クリスタルバイオレットラクトン、顔色剤・没食子酸プロピル、可逆材・プレグネロン、樹脂・エチレン酢酸ビニル共重合体の系では、充分な発色濃度を得るためには、樹脂に対して呈色性化合物、顔色剤、可逆材の比率を相対的に増やす必要があることがわかる。酢酸ビニルコンテンツが小さい樹脂を用いた場合、例えばクリスタルバイオレットラクトン4.0重量部、没食子酸プロピル4.0重量部、プレグネロン40重量部、エチレン酢酸ビニル共重合体38重量部という組成系で、0.9以上の実用的な反射濃度が得られることがわかった。図11に、この組成系について、樹脂中の酢酸ビニルコンテンツと反射濃度の関係を示す。図11では、酢酸ビニルコンテンツが20%を超えると、反射濃度が低下することが示されている。なお、樹脂に対する呈色性化合物及び顔色剤の重量比率が多い組成系では、酢酸ビニルコンテンツがこれより高い範囲まで、高い反射濃度を維持できる。

#### 【0154】実施例34

高分子化合物としてポリスチレン及び種々の組成のスチレン・メタクリル酸共重合体を用い、高分子化合物中のメタクリル酸コンテンツが記録媒体の発色特性に与える影響を調べた結果を示す。

【0155】クリスタルバイオレットラクトン、没食子酸プロピル及びポリスチレン又はスチレン・メタクリル酸共重合体を溶剤に溶解し、ガラス基板上に塗布することにより薄膜を形成し、加熱により記録したときの反射濃度をマクベス反射濃度計で測定した。図12に、共重合体中のメタクリル酸コンテンツと反射濃度との関係を調べた結果を示す。この図では、発色材（呈色性化合物及び顔色剤）の全固形分（発色材及びスチレン・メタクリル酸共重合体）に対する重量比をパラメータとしている。

【0156】図12に示したように、メタクリル酸コンテンツが大きくなる程、反射濃度は低くなる。その傾向は樹脂としてエチレン・酢酸ビニル共重合体を用いた実施例33よりも顕著である。また、発色材の全固形分に対する重量比が小さいほど、反射濃度が低下することが判る。

【0157】これと同様な傾向は可逆材を含有する組成系でも観察される。メタクリル酸コンテンツが小さい樹脂を用いた場合、例えばクリスタルバイオレットラクトン1重量部、没食子酸プロピル1重量部、プレグネロン10重量部、スチレン・メタクリル酸共重合体樹脂5重量部という組成系で、0.9以上の実用的な反射濃度が得られることがわかった。このように実用的な発色を得るのに要する発色材の比率は、実施例33の場合よりも高濃度になる。図13に、この組成系について、メタクリル酸コンテンツと発色濃度の関係を示す。図13では、メタクリル酸コンテンツが15%を超えると、反射濃度が低下することが示されている。なお、樹脂に対する呈色性化合物及び顔色剤の重量比率が多い組成系では、メタクリル酸コンテンツがこれより高い範囲まで、高い反射濃度を維持できる。

#### 【0158】実施例35

呈色性化合物としてクリスタルバイオレットラクトン1.0重量部、顔色剤として没食子酸プロピル1.0重量部、マトリックス剤としてプレグネロン10重量部、高分子化合物としてポリエーテルサルホン20重量部を均一に混合し加熱溶解して、厚さ1.5mmのガラス基板上に均一に広げて放冷した。この結果、ガラス基板上に膜厚約10 $\mu$ mの均一な非晶質薄膜が形成された。さらに、部分的に結晶化した非晶質薄膜を非晶質に戻すため、熱ロールで全面を押圧した後、室温で放冷して透明な均一膜とし、本実施例の記録媒体を得た。

【0159】なお、示差操作型熱量分析の結果は以下の通りであった。クリスタルバイオレットラクトンはガラス転移温度 $T_g$ が73℃であり、室温で安定な非晶質を形成した。没食子酸プロピルは結晶性が高く安定な非晶質は形成されなかった。ポリエーテルサルホンはガラス転移温度 $T_g$ が215℃であった。図14に呈色性化合物、顔色剤及びマトリックス剤の3成分系について示差走査熱量分析(DSC)の結果を示す。この図から、呈色性化合物、顔色剤及びマトリックス剤の3成分系は、ガラス転移温度 $T_g$ が44℃であり、室温で安定な非晶質を形成し、結晶化温度が65-75℃、融点が184℃であることがわかる。図15に本実施例の記録媒体についてDSCの結果を示す。この図から、ポリエーテルサルホン中に分散した呈色性化合物、顔色剤及びマトリックス剤の3成分系は、ガラス転移温度 $T_g$ が29℃の安定な非晶質を形成し、結晶化温度が130℃、融点が175℃であることがわかる。このように上記3成分系をポリエーテルサルホン中に分散させると、結晶化温度



が大幅に上昇することがわかった。

【0160】次に東芝製サーマルヘッド(6dot/mm、380Ω)を使用し、印加電圧14V、パルス幅1msecで得られた記録媒体への加熱印字を実施した結果、印字部が結晶化して青色に着色しポジタイプの記録が行なわれた。また、パルス幅を0.5msecに変化させても上記と全く同様にポジタイプの記録が行なわれた。一方、呈色性化合物、顔色剤及びマトリックス剤の3成分系では、パルス幅を1msecより短くした場合には実用レベルの記録ができない。このように、呈色性化合物、顔色剤及びマトリックス剤の3成分をポリエーテルスルホン中に分散させた記録媒体では、印字速度を向上することができる。

【0161】このような印字速度の向上は、非晶質-結晶質転移の速度の向上に基づくものである。ここで、非晶質-結晶質転移の速度は、DSCチャートにおける転移ピークの半値幅が小さいほど大きくことが知られている。実際に、図15では図14と比較して転移ピークの半値幅が約1/2であり、非晶質-結晶質転移の速度が大きくなっていることがわかる。

【0162】次いで、熱ロールでこの記録媒体全面を押圧し、室温で放置したところ、印字部が非晶質化して無色透明になり消去がなされたことが確認された。さらに、同様の記録・消去を100サイクル行なっても劣化は生じず、印字状態は30℃で1年間放置した後も変化は認められなかった。

#### 【0163】実施例36

高分子化合物としてポリエーテルスルホンの代わりにステレン-メタクリル酸メチルランダム共重合体(以下、S-MMAと略す)10重量部を用いた以外は実施例35と同様にして記録媒体を得た。

【0164】なお、DSCの結果、S-MMAはガラス転移温度T<sub>g</sub>が125℃であった。図16に本実施例の記録媒体についてDSCの結果を示す。この図から、S-MMA中に分散した呈色性化合物、顔色剤及びマトリックス剤の3成分系は、ガラス転移温度T<sub>g</sub>が60℃の安定な非晶質を形成し、結晶化温度が96℃、融点が171℃であることがわかる。図16と図14とを比較してわかるように、呈色性化合物、顔色剤及びマトリックス剤の3成分系をS-MMA中に分散させると、結晶化温度が約30℃上昇し、また転移ピークの半値幅が約1/2になって非晶質-結晶質転移の速度が大きくなることがわかる。

【0165】次に東芝製サーマルヘッド(6dot/mm、380Ω)を使用し、印加電圧10V、パルス幅0.5msecで得られた記録媒体への加熱印字を実施した結果、印字部が結晶化して青色に着色しポジタイプの記録が行なわれ、印字速度を向上することができた。次いで、熱ロールでこの記録媒体全面を押圧し、室温で放置したところ、印字部が非晶質化して無色透明になり

消去がなされたことが確認された。さらに、同様の記録・消去を100サイクル行なっても劣化は生じず、印字状態は30℃で1年間放置した後も変化は認められなかった。

#### 【0166】実施例37

高分子化合物としてポリエーテルスルホンの代わりにポリエチレンイソフタレート10重量部を用いた以外は実施例35と同様にして記録媒体を得た。

【0167】なお、DSCの結果、ポリエチレンイソフタレートはガラス転移温度T<sub>g</sub>が65℃であった。図17に本実施例の記録媒体についてDSCの結果を示す。この図から、ポリエチレンイソフタレート中に分散した呈色性化合物、顔色剤及びマトリックス剤の3成分系は、ガラス転移温度T<sub>g</sub>が43℃の安定な非晶質を形成し、結晶化温度が84℃、融点が174℃であることがわかる。図17と図14とを比較してわかるように、呈色性化合物、顔色剤及びマトリックス剤の3成分系をポリエチレンイソフタレート中に分散させると、結晶化温度が約15℃上昇し、また転移ピークの半値幅が約1/2になって非晶質-結晶質転移の速度が大きくなることがわかる。

【0168】次に東芝製サーマルヘッド(6dot/mm、380Ω)を使用し、印加電圧9V、パルス幅0.5msecで得られた記録媒体への加熱印字を実施した結果、印字部が結晶化して青色に着色しポジタイプの記録が行なわれ、印字速度を向上することができた。次いで、熱ロールでこの記録媒体全面を押圧し、室温で放置したところ、印字部が非晶質化して無色透明になり消去がなされたことが確認された。さらに、同様の記録・消去を100サイクル行なっても劣化は生じず、印字状態は30℃で1年間放置した後も変化は認められなかった。

#### 【0169】実施例38

実施例35の組成物X、実施例36の組成物Y及び実施例37の組成物Zを用いて、図18に示す記録媒体を作製した。この記録媒体は、厚さ1.5mmのガラス基板31上に、組成物Xからなる第1の記録層32、組成物Yからなる第2の記録層33及び組成物Zからなる第3の記録層34が順次形成されたものである。これらの記録層はそれぞれの組成物を均一に混合し加熱溶解して、下地上に均一に広げて放冷することにより形成され、膜厚は約5μmである。

【0170】次に東芝製サーマルヘッド(6dot/mm、380Ω)を使用し、印加電圧9V、パルス幅0.5msecで得られた記録媒体への加熱印字を実施した結果、印字部が結晶化して青色に着色しポジタイプの記録が行なわれた。続けて、印加電圧10V、パルス幅0.5msecで加熱印字を実施した結果、印字部が結晶化して青色に着色しポジタイプの記録が行なわれた。続けて、印加電圧14V、パルス幅0.5msecで加

熱印字を実施した結果、印字部が結晶化して青色に着色しポジタイプの記録が行なわれた。印加電圧が9V、10V及び14Vのときに得られた各印字部において、波長610nmの光に対するピーク吸光度はそれぞれ0.9、2.2、3.0であった。このように印加電圧に応じて3種の異なる吸光度を示す印字部が得られた。次いで、熱ロールでこの記録媒体全面を押圧し、室温で放置したところ、印字部が非晶質化して無色透明になり消去がなされたことが確認された。

#### 【0171】実施例39

実施例36の組成物Yの呈色性化合物クリスタルバイオレットラクトンの代わりに日本曹達(株)製PSD-HR 1.0重量部を用いた組成物Y'、及び実施例37の組成物Zの呈色性化合物クリスタルバイオレットラクトンの代わりに山本化成(株)製Y-1 1.0重量部を用いた組成物Z'を用意した。実施例35の組成物X、組成物Y'及び組成物Z'を用い、実施例38と同様にして図18に示す記録媒体を作製した。

【0172】次に東芝製サーマルヘッド(6dot/mm、380Ω)を使用し、印加電圧9V、パルス幅1msecで得られた記録媒体への加熱印字を実施した結果、印字部が結晶化して黄色に着色しポジタイプの記録が行なわれた。また、印加電圧9V、パルス幅0.5msecで加熱印字を実施した結果、印字部が結晶化してオレンジ色に着色しポジタイプの記録が行なわれた。続けて、印加電圧10V、パルス幅0.5msecで加熱印字を実施した結果、印字部が結晶化して青色に着色しポジタイプの記録が行なわれた。続けて、印加電圧14V、パルス幅0.5msecで加熱印字を実施した結果、印字部が結晶化して黒色に着色しポジタイプの記録が行なわれた。このように印加電圧(9V、10V及び14V)に応じて、オレンジ色、青色、黒色と3種の異なる色調を示す印字部が得られた。次いで、熱ロールでこの記録媒体全面を押圧し、室温で放置したところ、印字部が非晶質化して無色透明になり消去がなされたことが確認された。

#### 【0173】実施例40

呈色性化合物としてクリスタルバイオレットラクトン1.0重量部、顔色剤として没食子酸プロピル1.0重量部、可逆材としてプレグネノロン5重量部、相分離制御剤として1-ドコサノールを5重量部、それぞれ配合した後、加熱し融解混合して均一な組成物とした。この組成物を熱板上で約5μm厚になるように量を調整してカバーガラスに挟み込み、測定サンプルを作成した。

【0174】この組成は典型的な4成分の発色特性を示す。図19を参照して本実施例における熱履歴と発色濃度(OD)の関係を説明する。図19において、縦軸は温度、横軸は波長610nmの光に対する反射濃度である。

【0175】室温( $T_{rt}$ )においては、クリスタルバイ

オレットラクトン及び没食子酸プロピルの相と、プレグネノロンの相と1-ドコサノールの相が相分離した発色状態が溶解度から平衡状態に近い。この状態から組成系の融点 $T_m$ (この組成では約150℃)以上に加熱すると、没食子酸プロピルはクリスタルバイオレットラクトンとの相互作用を失う一方で、流動状態のプレグネノロンと相互作用した状態となり、結果として、融点以上では系は色を失う。次いで、系を溶融状態から冷却すると、プレグネノロンと1-ドコサノールの相溶体が融点以下においても流動性を保つ過冷却液体となり、没食子酸プロピルと流動状態のプレグネノロンとは相互作用したままガラス転移温度 $T_g$ 以下の低温で凝固し、プレグネノロンは平衡溶解度を越えた量の没食子酸プロピルを取り込んで非晶質化して無色の非平衡状態になる。従って、この4成分系では急冷でも徐冷でも無色の非平衡状態を得ることができる。4成分系の非平衡状態の非晶質も、ガラス転移温度 $T_g$ (この組成では約36℃)以下の温度では長寿命であり、室温が $T_g$ 以下であるならば容易に平衡状態に移ることはない。

【0176】次いで、4成分系の非平衡状態の非晶質を加熱してガラス転移温度を越えると、系における顔色剤の拡散速度が急激に高まるため、本来の平衡状態へ戻る方向に没食子酸プロピルとプレグネノロンとの相分離が加速され、サンプルの反射濃度は温度の上昇と共に次第に高くなる。しかし、温度が相分離制御剤の融点 $T_{mD}$ (1-ドコサノールでは約69℃)近傍になると、液化した1-ドコサノールが没食子酸プロピルと一部のプレグネノロンを溶解する。このとき、相分離制御剤である1-ドコサノールへの没食子酸プロピル及びプレグネノロンの溶解度は比較的高いと考えられる。そして、没食子酸プロピルとプレグネノロンとの相分離は飛躍的に加速されると同時に、液化した1-ドコサノールによって没食子酸プロピルとクリスタルバイオレットラクトンとの相互作用は急激に低減し、系は白濁状態となりほぼ色を失う。

【0177】この状態から再び系の温度を凝固点以下に下げると、凝固時に没食子酸プロピルの1-ドコサノールに対する溶解度は急激に低下し、瞬時に没食子酸プロピルと1-ドコサノールとは相分離する。相分離した没食子酸プロピルはクリスタルバイオレットラクトンと再び相互作用して、系はより平衡状態に近いより安定な発色状態となる。相分離制御剤を含有する組成系の発色速度は、室温とガラス転移温度で2~3桁、ガラス転移温度と相分離制御剤の融点で更に3~5桁変化する。従って、4成分系では系の融点 $T_m$ と相分離制御剤の融点 $T_{mD}$ まで加熱することが可能な、互いに大きさの異なる2値の熱エネルギーを適宜供給すれば、極めて高速で平衡-非平衡の相変化を可逆的に繰り返すことができ、急冷・徐冷の熱履歴に因らず発色・消色状態を繰り返せる。

【0178】1-ドコサノールと同様の発色特性を示す

相分離制御剤材料としては、ステアリルアルコール、1-エイコサノール、1-テトラコサノール、1-ヘキサコサノール、1-オクタコサノールなど直鎖高級1価アルコール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,12-オクタデカンジオール、1,2-ドデカンジオール、1,2-テトラデカンジオール、1,2-ヘキサデカンジオールなど直鎖高級多価アルコール、ステアリン酸イソプロパノールアミド、ベヘン酸イソプロパノールアミドなど直鎖高級脂肪酸アルコールアミドなどが挙げられる。実験結果から、一般に長直鎖アルコール基を有する低分子有機物を相分離制御剤材料として使用すると、この実施例のような発色特性を示すことが判った。それに対して、例えば1,6-ヘキサジオールのような直鎖の短いアルコール類や、例えば1,4-シクロヘキサジオール、trans-1,2-シクロヘキサジオール、シクロドデカノールのような長直鎖を持たない脂環族アルコールは発色特性が悪く、相分離制御剤材料として不適当である。

【0179】次いで、本実施例の組成比で、相分離制御剤として直鎖の長さの異なる高級多価アルコールを選定し、相分離制御剤の直鎖の長さおよび融点と保存安定性との関係を調べた結果を図20に示す。図20では、横軸に時間を対数で示し、縦軸には発色率を示している。図示したデータは相分離制御剤の高級アルコールとして、ステアリルアルコール ( $C_{18}H_{37}OH$ , 融点  $59^{\circ}C$ )、1-ドコサノール ( $C_{22}H_{45}OH$ , 融点  $69^{\circ}C$ )、1-テトラコサノール ( $C_{24}H_{49}OH$ , 融点  $74^{\circ}C$ ) の3種を選んでいる。図20から判るように、無色状態の保存安定性は、ステアリルアルコールと1-ドコサノールでは約9倍、1-テトラコサノールでは約20倍異なる。この長直鎖アルコールの例のように、相分離制御剤の直鎖の長さや融点は、保存安定性を決定する重要因子になる。ただし、サンプルの保存安定性を大きく変える組成因子として、相分離制御剤の直鎖の長さもしくは融点の他に、顕色剤、可逆材のガラス転移温度があり、 $T_g$ が高いほど長寿命である。

#### 【0180】実施例41

相分離制御剤としてベヘン酸を2.5重量部用いた以外は、実施例40と同様にして、測定サンプルを作成した。図21を参照して本実施例における熱履歴と発色濃度(OD)の関係を説明する。

【0181】室温 ( $T_{rt}$ ) においては、クリスタルバイオレットラクトン及び没食子酸プロピルの相と、プレグネノロンとベヘン酸の相が相分離した発色状態が溶解度から平衡状態に近い。この状態から組成系の融点  $T_m$  (この組成では約  $160^{\circ}C$ ) 以上に加熱すると、没食子酸プロピルはクリスタルバイオレットラクトンとの相互作用を失う一方で、流動状態のプレグネノロンと相互作用した状態となり、結果として、融点以上では系は色を失う。次いで、系を溶融状態から冷却すると、プレグ

ネノロンとベヘン酸の相溶体が融点以下においても流動性を保つ過冷却液体となり、没食子酸プロピルと流動状態のプレグネノロンとは相互作用したままガラス転移温度  $T_g$  以下の低温で凝固し、プレグネノロンは平衡溶解度を越えた量の没食子酸プロピルを取り込んで非晶質化して無色の非平衡状態になる。この系の非晶質も、ガラス転移温度  $T_g$  (この組成では約  $39^{\circ}C$ ) 以下の温度では長寿命であり、室温が  $T_g$  以下であるならば容易に平衡状態に移ることはない。

【0182】次いで、非晶質を加熱してガラス転移温度を越えると、系における顕色剤の拡散速度が急激に高まるため、本来の平衡状態へ戻る方向に没食子酸プロピルとプレグネノロンとの相分離が加速され、サンプルの反射濃度は温度の上昇と共に次第に高くなる。更に、温度が相分離制御剤の融点  $T_m$  (ベヘン酸では約  $80^{\circ}C$ ) 近傍になると、液化したベヘン酸が没食子酸プロピルと一部のプレグネノロンを溶解し、没食子酸プロピルとプレグネノロンとの相分離は飛躍的に加速されると同時に、サンプルは急激に発色濃度を増加する。ここで、ベヘン酸を用いた場合に発色濃度と温度履歴の状態が1-ドコサノールの場合と異なる原因は、ベヘン酸へのプレグネノロンの溶解度が非常に小さく、ベヘン酸の融点  $T_m$  を超えてもクリスタルバイオレットラクトンと没食子酸プロピルとがある程度相互作用するためであると考えられる。

【0183】この状態から再び系の温度を凝固点以下に下げると、凝固時に没食子酸プロピルのベヘン酸に対する溶解度は急激に低下し、瞬時に没食子酸プロピルとベヘン酸とは相分離する。相分離した没食子酸プロピルはクリスタルバイオレットラクトンと再び相互作用して、系はより平衡状態に近い濃い発色状態となる。相分離制御剤を含有する組成系の発色速度は、室温とガラス転移温度で2~3桁、ガラス転移温度と融点で更に2~3桁変化する。ここで、反応速度がベヘン酸と1-ドコサノールで多少異なる原因は、各相分離制御剤への他の成分の溶解度に差があることによると考えられる。この4成分系でも系の融点  $T_m$  と相分離制御剤の融点  $T_m$  まで加熱することが可能な、互いに大きさの異なる2値の熱エネルギーを適宜供給すれば、極めて高速で平衡-非平衡の相変化を可逆的に繰り返すことができ、急冷・徐冷の熱履歴に因らず発色・消色状態を繰り返すことができる。

【0184】ベヘン酸と同様の発色特性を示す相分離制御剤材料として、パルミチン酸、ステアリン酸、1-オクタデカン酸、ベヘン酸、1-ドコサン酸、1-テトラコサン酸、1-ヘキサコサン酸、1-オクタコサン酸など直鎖高級脂肪酸、あるいはセバシン酸、ドデカン2酸、1,12-ドデカンジカルボキシル酸など直鎖高級多価脂肪酸、14-ヘプタコサノン、ステアロンなどを代表とする直鎖高級ケトン、あるいはエチレングリコー

ルステアリン酸ジエステル、プロピレングリコールステアリン酸ジエステル、ブチレングリコールステアリン酸ジエステル、カテコールステアリン酸ジエステル、シクロヘキサンジオールステアリン酸ジエステル、エチレングリコールベヘン酸ジエステル、プロピレングリコールベヘン酸ジエステル、ブチレングリコールベヘン酸ジエステル、カテコールベヘン酸ジエステル、シクロヘキサンジオールベヘン酸ジエステルなど直鎖高級脂肪酸ジオールジエステルなど、エステル系ワックス、アルコール系ワックス、ウレタン系ワックスなどが挙げられる。実験結果から、一般に長直鎖カルボン酸、カルボキシル基を有する低分子有機物を相分離制御剤材料として使用すると、この実施例のような発色特性を示すことが判った。それに対して、例えばラウリン酸のような直鎖の短い脂肪酸では、透明状態の固定が困難となるため、相分離制御剤材料として不適当である。また、パラフィン系ワックスも、発色・消色時のコントラストが他に比較して悪い、相分離制御剤材料として適当とは言えない。更に付け加えるならば、長直鎖カルボン酸を有する相分離制御剤を用いると、長直鎖アルコールを相分離制御剤に用いた系に比較して消色状態に若干の濃度差がある。これはカルボン酸から一部プロトンが供給され、没食子酸プロピルを一部発色させるためと考えられる。

#### 【0185】実施例 4 2

呈色性化合物としてクリスタルバイオレットラクトン 1.0 重量部、顕色剤として 2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン 1.0 重量部、可逆材としてメチルアンドロステンジオール 3.5 重量部、相分離制御剤として 1-テトラコサノールを 5 重量部、それぞれ配合した後、加熱し融解混合して均一な組成物とした。この組成物を熱板上で約 5  $\mu$ m 厚になるように量を調整してカバーガラスに挟み込み、測定サンプルを作成した。この組成のサンプルは発色・消色速度共に優れ、発色・消色が 0.3 秒以下で可能であり、且つ保存安定性も 40℃保存安定性試験で 24 時間経過後の発色率が 10%以下と実用的な性能を有するものであった。

#### 【0186】実施例 4 3

呈色性化合物としてクリスタルバイオレットラクトン 1.0 重量部、顕色剤として 2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン 1.0 重量部、可逆材としてプレグネロン 5 重量部、相分離制御剤として 1-ドコサノールを 5 重量部、それぞれ配合した後、加熱し融解混合して均一な組成物とした。この組成物を熱板上で約 5  $\mu$ m 厚になるように量を調整してカバーガラスに挟み込み、測定サンプルを作成した。この組成のサンプルは発色・消色速度共に優れ、発色・消色が 0.3 秒以下で可能であり、且つ保存安定性も 40℃保存安定性試験で 24 時間経過後の発色率が 10%以下と実用的な性能を有するものであった。

#### 【0187】実施例 4 4

呈色性化合物としてクリスタルバイオレットラクトン 1.0 重量部、顕色剤として 2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン 1.0 重量部、可逆材としてメチルアンドロステンジオール 5 重量部、相分離制御剤として 1-ドコサノールを 5 重量部、それぞれ配合した後、加熱し融解混合して均一な組成物とした。この組成物を熱板上で約 5  $\mu$ m 厚になるように量を調整してカバーガラスに挟み込み、測定サンプルを作成した。この組成のサンプルは発色・消色速度共に優れ、発色・消色が 0.3 秒以下で可能であり、且つ保存安定性も 40℃保存安定性試験で 100 時間経過後の発色率が 10%以下と実用的な性能を有するものであった。

#### 【0188】実施例 4 5

呈色性化合物としてクリスタルバイオレットラクトン 1.0 重量部、顕色剤として没食子酸プロピル 1.0 重量部、可逆材としてメチルアンドロステンジオール 3.5 重量部、相分離制御剤として 1, 12-ドデカンジカルボキシル酸を 2.5 重量部、それぞれ配合した後、加熱し融解混合して均一な組成物とした。この組成物を熱板上で約 5  $\mu$ m 厚になるように量を調整してカバーガラスに挟み込み、測定サンプルを作成した。この組成のサンプルは発色・消色速度共に優れ、発色・消色が 0.5 秒以下で可能であり、且つ保存安定性も 40℃保存安定性試験で 100 時間経過後の発色率が 10%以下と実用的な性能を有するものであった。

#### 【0189】実施例 4 6

実施例 4 2 の組成物を熱板上で加熱して中性紙（大昭和製紙製 S Z 原紙、厚さ 25  $\mu$ m）に含浸させた。このようにして得られた記録媒体膜を、熱板上で、呈色性化合物、顕色剤および可逆材が溶解するまで加熱し、その後室温まで冷却することにより、白色の消色状態を得た。次いで、熱板上に 90℃に加熱することにより、薄い青色を得た。その後、室温まで放冷するとサンプルは濃い発色状態になる。続いて、この記録媒体膜上に光硬化性エポキシ樹脂を両面に塗布後、光硬化させて膜厚 1  $\mu$ m の保護膜を形成した。

【0190】サンプルはホットスタンプ法で、消色設定温度 180℃、発色設定温度 100℃で約 0.3 秒で発色・消色を繰り返すことができた。さらに、同様の記録・消去を繰り返した結果、コントラスト比が半減するまでに 100 サイクル以上必要であった。

#### 【0191】実施例 4 7

実施例 4 0 の組成物を、高分子化合物スチレン・メタクリル酸共重合体（大日本インキ製、A 37 P）2 重量部を 20%シクロヘキサノール・トルエン溶剤と共に、ボールミルにより分散を行ない、均一に分散された組成物溶液を得た。なお、スチレン・メタクリル酸共重合体 100 g に対する呈色性化合物、顕色剤、および可逆材の溶解度は、共に 10 g 以下であった。上記組成物溶液を、バーコート法により、50  $\mu$ m のポリエチレンテレフタ

レートフィルム上に塗布を行ない、乾燥後、 $5\mu\text{m}$ の膜厚を有する記録媒体膜を得た。次いで、表に $0.1\mu\text{m}$ のシリコン系滑性層、裏に $0.1\mu\text{m}$ のスチレン・メタクリル酸共重合体を塗布した保護層用フィルムである $3.5\mu\text{m}$ のエチレンテレフタレートフィルムを用意し、保護フィルムの裏が分散体に接する方向でドライラミネート法で記録媒体膜に接着させた。続いて、熱ロールで記録媒体全面を押圧し、室温まで冷却したところ、無色透明な消色状態を得ることができた。次に、サーマルヘッド( $8\text{dot}/\text{mm}$ 、 $1000\Omega/\text{dot}$ )を使用し、印加電圧 $25\text{V}$ 、パルス幅 $150\mu\text{sec}$ で加熱印字を実施した結果、印字部が青色に着色し記録が行なわれた。さらに、青色に着色した部分を、サーマルヘッド( $8\text{dot}/\text{mm}$ 、 $1000\Omega$ )を使用し、印加電圧 $25\text{V}$ 、パルス幅 $250\mu\text{sec}$ で加熱消去を実施した結果、無色透明な消色状態に戻ることが確認された。なおこのとき印字部及び背景部において、波長 $610\text{nm}$ の光に対する透過率のコントラスト比は $40$ であった。

#### 【0192】

【発明の効果】以上詳述した通り本発明によれば、発色状態と消色状態とのコントラスト比が高く背景表示を利用でき、あるいは省エネルギーを図るうえで好適で、かつカラー対応も可能な感熱記録媒体およびその情報の記録・消去方法が実現され、このような本発明の感熱記録媒体はリライタブル感熱紙、リライタブルカード等リライタブル記録媒体への応用が可能で、その工業的価値は大きなものがある。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の感熱記録媒体の熱特性を示す図。

【図2】本発明における呈色性化合物、顕色剤、及び可逆材の3成分を含有する感熱記録媒体の状態の変化を示す図。

【図3】本発明における呈色性化合物、顕色剤、可逆材及び相分離制御剤の4成分を含有する感熱記録媒体の状態の変化を示す図。

【図4】本発明の感熱記録媒体における可逆材の温度と光透過率との関係を示す図。

【図5】本発明の感熱記録媒体を構成する組成系が複数の結晶形を形成する場合の熱特性を示す図。

【図6】本発明の一実施例における感熱記録媒体を示す縦断面図。

【図7】本発明の他の実施例における感熱記録媒体を示す縦断面図。

【図8】呈色性化合物、顕色剤、及びエチレン酢酸ビニル共重合体からなる感熱記録媒体における発色材含有率と発色濃度との関係を示す図。

【図9】呈色性化合物、顕色剤及びエチレン酢酸ビニル共重合体からなる感熱記録媒体における酢酸ビニルコンテントと発色濃度との関係を示す図。

【図10】呈色性化合物、顕色剤、可逆材及びエチレン酢酸ビニル共重合体からなる感熱記録媒体における酢酸ビニルコンテントと発色濃度との関係を示す図。

【図11】呈色性化合物、顕色剤、可逆材及びエチレン酢酸ビニル共重合体からなる感熱記録媒体における酢酸ビニルコンテントと発色濃度との関係を示す図。

【図12】呈色性化合物、顕色剤及びスチレンメタクリル酸共重合体からなる感熱記録媒体におけるメタクリル酸コンテントと発色濃度との関係を示す図。

【図13】呈色性化合物、顕色剤及びスチレンメタクリル酸共重合体からなる感熱記録媒体におけるメタクリル酸コンテントと発色濃度との関係を示す図。

【図14】呈色性化合物、顕色剤及び可逆材の3成分系からなる感熱記録媒体のDSC測定結果を示す図。

【図15】呈色性化合物、顕色剤及び可逆材の3成分系をポリエーテルスルホンに分散させた感熱記録媒体のDSC測定結果を示す図。

【図16】呈色性化合物、顕色剤及び可逆材の3成分系をスチレン-MMA共重合体に分散させた感熱記録媒体のDSC測定結果を示す図。

【図17】呈色性化合物、顕色剤及び可逆材の3成分系をポリエチレンイソフタレートに分散させた感熱記録媒体のDSC測定結果を示す図。

【図18】本発明の他の実施例における感熱記録媒体の縦断面図。

【図19】本発明の実施例における記録媒体の温度と発色濃度との関係を示す図。

【図20】各種相分離制御剤を用いた記録媒体について、保存時間と発色率との関係を示す図。

【図21】本発明の実施例における記録媒体の温度と発色濃度との関係を示す図。

#### 【符号の説明】

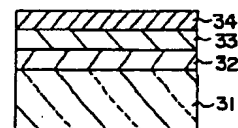
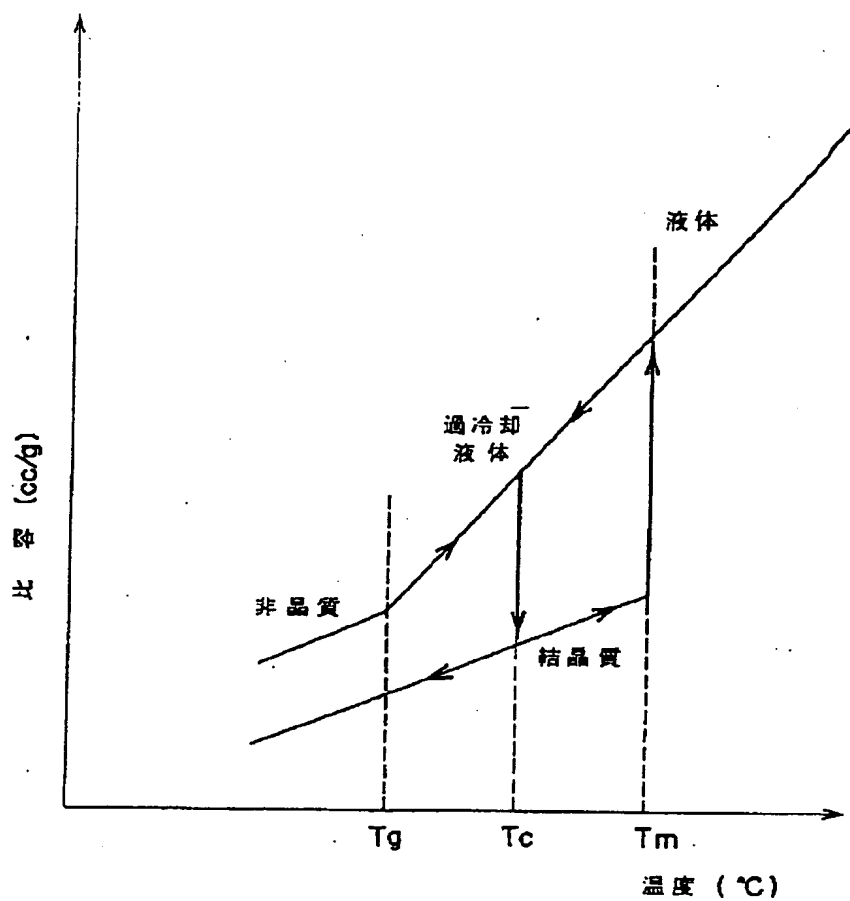
11…ガラス基板、12…記録層、13…保護膜、14…シリカ粒子、21…コピー用紙、22…マイクロカプセル、31…ガラス基板、32…第1の記録層、33…第2の記録層、34…第3の記録層。

【図7】



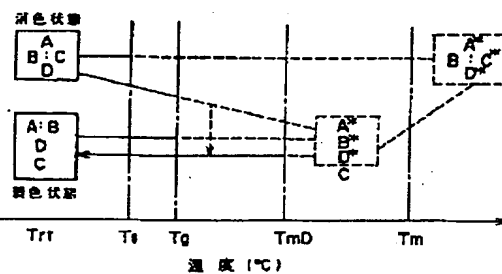
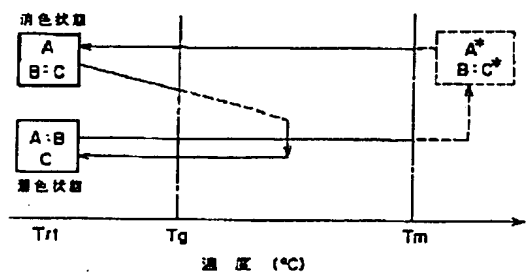
【図1】

【図18】

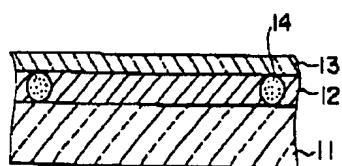


【図2】

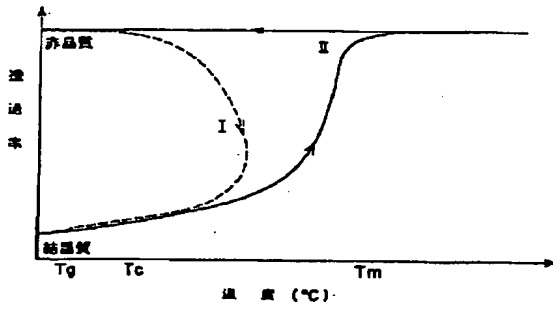
【図3】



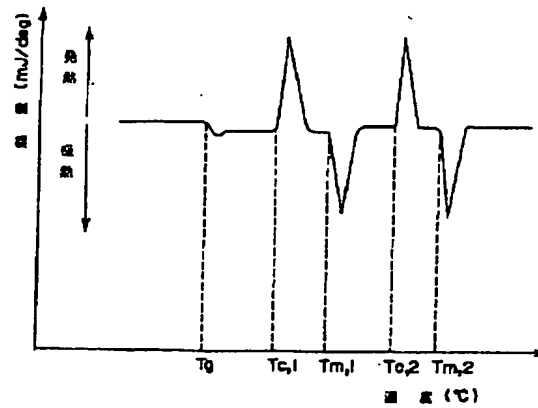
【図6】



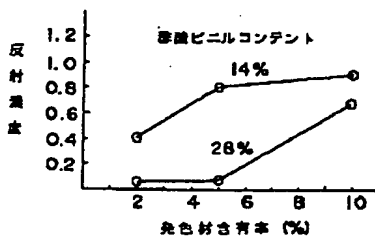
【図4】



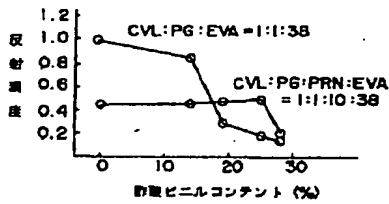
【図5】



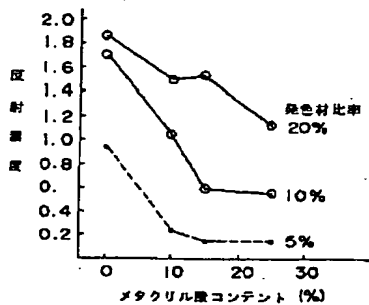
【図8】



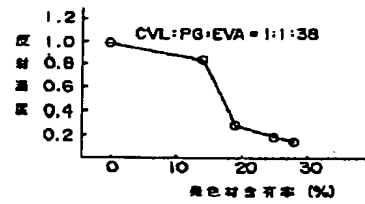
【図10】



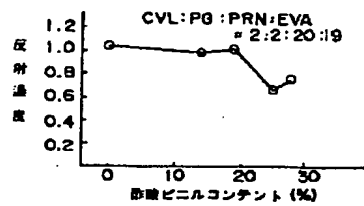
【図12】



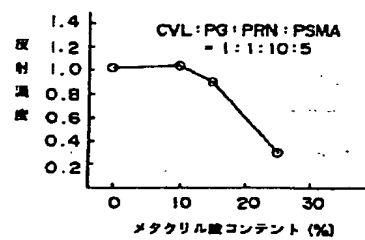
【図9】



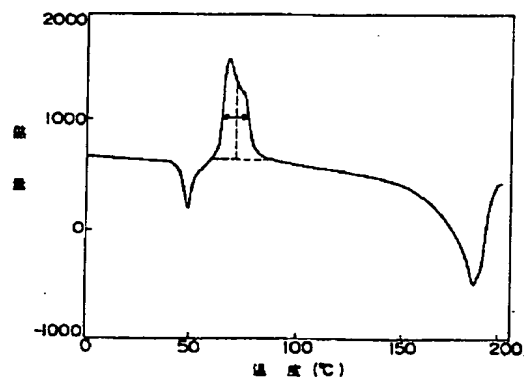
【図11】



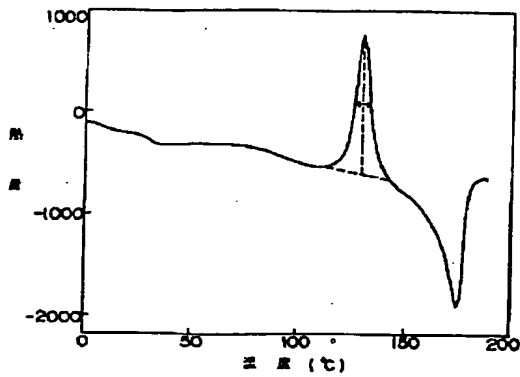
【図13】



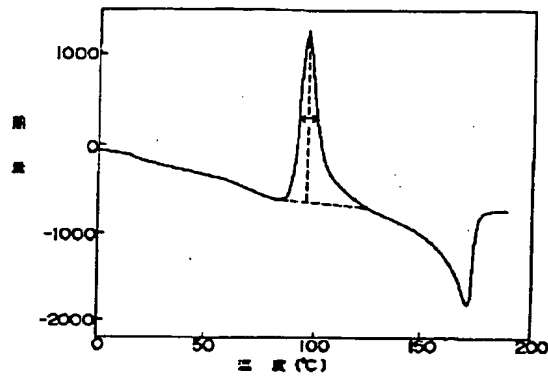
【図14】



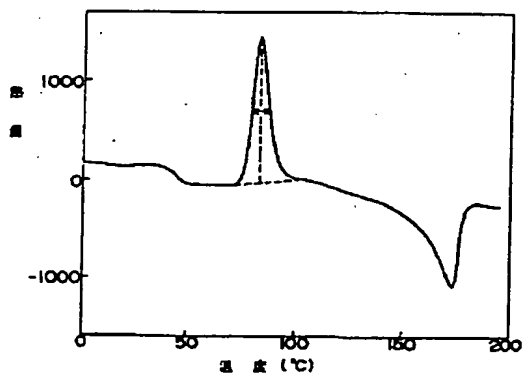
【図15】



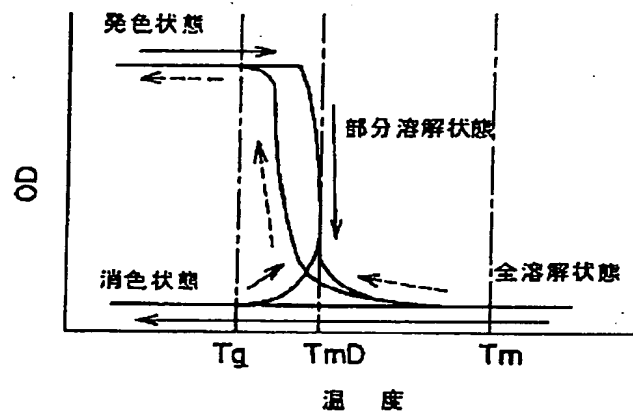
【図16】



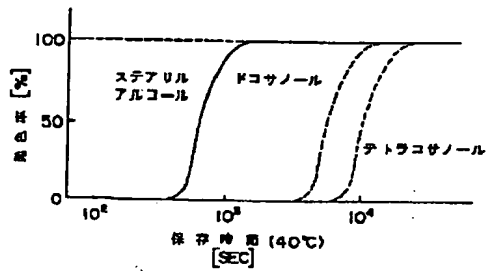
【図17】



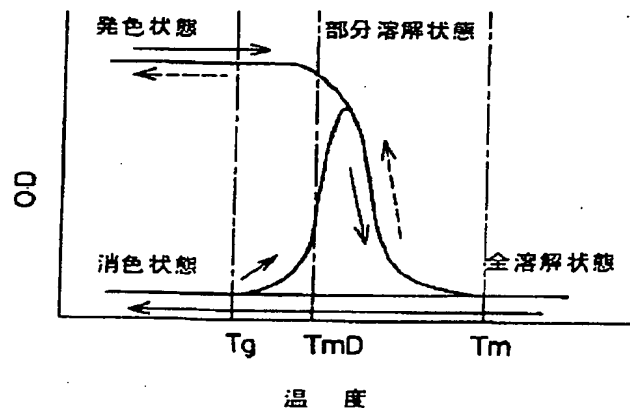
【図19】



【図20】



【図21】





## フロントページの続き

(72) 発明者 宮本 浩久  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株  
式会社東芝研究開発センター内  
(72) 発明者 西沢 秀之  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 藤岡 佐和子  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株  
式会社東芝研究開発センター内  
(72) 発明者 渡邊 明子  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株  
式会社東芝研究開発センター内  
(72) 発明者 野牧 辰夫  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株  
式会社東芝研究開発センター内